

**Charakterisierung, Modellierung und Vorhersage
der viskoelastischen Eigenschaften von
ausgewählten Duromeren und Faserverbunden
am Beispiel des Kriechversuchs**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von

Amke Catalina Eggers

aus Lüneburg

genehmigt von der

Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung

11.12.2020

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.dnb.de> abrufbar.

Bibliographic information published by the Deutsche Nationalbibliothek

The Deutsche Nationalbibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data are available in the Internet at <http://dnb.dnb.de>.

Dekan:	Prof. Dr.-Ing. Karl-Heinz Spitzer
Vorsitzende der Promotionskommission:	Prof. Dr.-Ing. Babette Tonn
Betreuer:	Prof. Dr.-Ing. Gerhard Ziegmann
Gutachter:	Prof. Dr.-Ing. Stefan Kirchberg

Dissertation Technische Universität Clausthal 2020

D 104

© **PAPIERFLIEGER VERLAG** GmbH, Clausthal-Zellerfeld, 2021
Telemannstraße 1 · 38678 Clausthal-Zellerfeld
www.papierflieger.eu

Urheberrechtlich geschützt, alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Wege (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2021

ISBN 978-3-86948-811-0

„Man könnte die naturwissenschaftliche Forschung erklären
als Versuch, aus nicht vereinbarten Signalen
auf Bedeutungen zurückzuschließen.“

K. Steinbuch

Danksagung

Die vorliegende Doktorarbeit ist während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Polymerwerkstoffe und Kunststofftechnik an der TU Clausthal entstanden. Ich bedanke mich bei allen, die zum Gelingen meiner Dissertation beigetragen haben.

Mein besonderer Dank geht an meinen Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. Gerhard Ziegmann für die Betreuung und die anregenden Diskussionen sowie hilfreichen Ratschläge. Danke für das fortwährende Vertrauen und die freie Hand bei der Durchführung meiner Dissertation. Ich danke ebenfalls Herrn Prof. Dr.-Ing. Stefan Kirchberg für die Übernahme des Zweitgutachtens und die konstruktiven Gespräche, die mir zuweilen den Weg aus dem Datenwirrwarr gezeigt haben.

Ich bedanke mich bei den technischen und wissenschaftlichen Mitarbeitern des Instituts für Polymerwerkstoffe und Kunststofftechnik, die mich bei meiner Forschung tatkräftig unterstützt haben. Mein zusätzlicher Dank geht an Huntsman Advanced Materials zur Bereitstellung der Harzsysteme und den Mitarbeitern von BAM 5.3 für die Fibre-Push-Out-Tests. Vielen Dank auch an Herrn Gerhardt, der die DMA immer schnellstmöglich repariert und somit die nervenaufreibenden Ausfallzeiten möglichst geringgehalten hat.

Ein außerordentlicher Dank gilt meinen Freunden für die mentale Unterstützung, offenen Ohren und aufbauenden Worte. Allen voran danke ich Edith für die nun schon jahrzehntelange Freundschaft, aus der ich stets Kraft tanken kann. Bertram danke ich für lange Spaziergänge zum Gedanken sortieren und einfach nur zuhören. Tamara danke ich für viele Gespräche und spontane Aktionen, die immer für eine gute Ablenkung gesorgt haben.

Zu guter Letzt bedanke ich mich herzlichst bei meiner Familie für den liebevollen Beistand und dass sie wussten, wenn man auch mal nicht nach dem Stand der Doktorarbeit fragen sollte. Mein tiefster Dank geht an meine Eltern Elke und Harry, die mich immer vollkommen in meinem Wissensdurst und meinem Lebensweg unterstützt haben.

Zusammenfassung

Bei Duromeren und Faserverbunden liegt auch deutlich unterhalb der Glasübergangstemperatur eine ausgeprägte Viskoelastizität des Materials vor, die bei der Auslegung von konstant beanspruchten Strukturbauteilen aus diesem Werkstoff berücksichtigt werden muss. Jedoch stellt die Charakterisierung der für die Auslegung notwendigen zeitabhängigen Kriechnachgiebigkeit einen Echtzeitversuch dar, der für die Bestimmung des Verhaltens über Jahre ebenfalls diese Zeit in Anspruch nimmt, sodass zur erheblichen Reduzierung des Prüfaufwands eine Methode für die Vorhersage der Kriechnachgiebigkeit benötigt wird.

In der Wissenschaft etablierte Modelle zur Beschreibung des viskoelastischen Verhaltens weisen Unsicherheiten in der Extrapolation auf lange Zeiten auf. Mithilfe der Zeit-Temperatur-Superposition, die sich die beschleunigte Kriechneigung der Materialien bei erhöhten Temperaturen zunutze macht, sind bisher stark divergierende Ergebnisse in Bezug auf die Vorhersage der Kriechneigung über lange Zeiten erzielt worden, da zwar die Theorie bekannt ist, aber keine einheitlichen Prüf- und Superpositionsvorgaben vorliegen. Dementsprechend finden die Vorhersagemethoden aufgrund der hohen Unsicherheiten und geringen Reproduzierbarkeit keinen Einsatz in der Industrie.

Hier setzt die vorliegende Arbeit an. Am Beispiel des Kriechversuchs werden die viskoelastischen Eigenschaften von Duromeren und Faserverbunden charakterisiert, modelliert und die beschriebenen Vorhersagemethoden tiefgreifend evaluiert. Es wird eine Methode entwickelt, mit deren Hilfe anhand in der Kunststofftechnik etablierter Kurzzeitmessungen für ein Materialscreening die Kriechneigung näherungsweise eingeschätzt werden kann. Unter der Prämisse eines möglichst geringen Prüfaufwands werden sowohl die Extrapolation viskoelastischer Modelle als auch die Zeit-Temperatur-Superposition ausführlich untersucht und zwei Prozeduren entwickelt, um die Kriechneigung im Rahmen der Probenstreuung exakt für lange Zeiträume vorherzusagen. So wird durch die gewonnenen Erkenntnisse zum viskoelastischen Materialverhalten eine verlässliche Prüfprozedur zur Vorhersage der Kriechneigung generiert, mit der die Prüfzeit von Jahren auf wenige Tage reduziert wird.

Abstract

Even considerably under the glass transition temperature, thermosets and fibre reinforced plastics show a distinct viscoelastic material behaviour, which must be taken into account while designing structural parts under constant load. However, the characterisation of the therefore needed time dependent creep compliance is a real-time experiment, taking as long as the behaviour is wanted to be known. Therefore, a method for predicting the creep compliance is needed to reduce the testing effort significantly.

In science, established models for characterising the viscoelastic behaviour have uncertainties in the extrapolation for long time periods. Time-temperature superposition, utilising the accelerated creep at higher temperatures, delivers up until now highly divergent results for predicting creep over a long time, because, while being familiar with the theory, no consistent specifications for testing or superposition do exist. Accordingly, these predicting methods are not applied in industry, having low reproducibility and high uncertainty.

This is, where the work on hand pitches in. The viscoelastic properties of thermosets and fibre reinforced plastics were characterised by means of creep tests, modelled and the described prediction methods were analysed profoundly. A method was developed, with which in case of a material screening the creep can be estimated approximately with the help of known short-time measurements in plastic characterisation. Under the premise of a preferably low testing effort, the extrapolation of viscoelastic models and the time-temperature superposition were investigated elaborately and two methods for predicting the long-time creep behaviour in the limits of the sample deviation were developed. In this way, the gained knowledge of the viscoelastic behaviour results in a reliable testing procedure for creep prediction, while reducing the testing time from years to a few days.

Inhaltsverzeichnis

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis.....	xv
1 Einleitung	1
1.1 Problemstellung	3
1.2 Aufbau dieser Arbeit	8
2 Theoretische Grundlagen.....	11
2.1 Faserverbundkunststoffe	11
2.1.1 Aufbau und Materialverhalten.....	12
2.1.2 Fertigungsverfahren	19
2.2 Viskoelastizität	23
2.2.1 Lineare Viskoelastizität	25
2.2.2 Modellrheologie	27
2.2.3 Empirischer Ansatz	34
2.3 Zeit-Temperatur-Superposition.....	36
2.3.1 WLF-Gleichung	38
2.3.2 Arrhenius-Gleichung	41
3 Material- und Methodenauswahl.....	43
3.1 Materialauswahl.....	43
3.2 Verwendete Charakterisierungsmethoden.....	45
3.2.1 Bestimmung des Faservolumengehalts	45
3.2.2 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	46
3.2.3 Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)	48

3.2.4	Kriechversuch.....	50
3.2.5	Dreipunktbiegeversuch.....	52
3.2.6	Fibre-Push-Out-Test.....	53
4	Probenherstellung	55
4.1	Herstellung der Harzproben	56
4.2	Herstellung der Faserverbundproben.....	58
4.3	Nachweis der Probenqualität.....	61
4.3.1	Aushärtung	61
4.3.2	Probengeometrie.....	62
4.3.3	Faserausrichtung, Lufteinschlüsse	62
4.3.4	Faservolumengehalt.....	65
4.4	Einteilung der Proben in Prüfgruppen	67
5	Thermomechanische Materialcharakterisierung	69
5.1	Biegemodul	69
5.2	Glasübergangstemperatur, Wärmeformbeständigkeit	71
5.3	Faser-Matrix-Haftung.....	78
6	Viskoelastische Materialcharakterisierung	79
6.1	Eingrenzung des linear viskoelastischen Bereichs	80
6.1.1	Überprüfung der Proportionalität (Spannungsstufen)	82
6.1.2	Überprüfung der Proportionalität (Spannungssweep).....	86
6.1.3	Überprüfung der Superposition (Boltzmann)	89
6.2	Evaluation der Modelle zur Beschreibung des viskoelastischen Materialverhaltens.....	96

6.2.1	Semiempirisch.....	101
6.2.2	Empirisch	106
6.3	Abhängigkeit der viskoelastischen Eigenschaften von thermo- mechanischen Materialkennwerten.....	113
6.3.1	Biegemodul	117
6.3.2	Faserorientierung, Faservolumengehalt.....	119
6.3.3	Faser-Matrix-Haftung	127
6.3.4	Glasübergangstemperatur, Wärmeformbeständigkeit	129
6.4	Fazit der viskoelastischen Materialcharakterisierung	141
7	Zeit-Temperatur-Superposition	145
7.1	Einfluss der Versuchsparameter auf die Messwerte.....	147
7.1.1	Messparameter	150
7.1.2	Probeneinsatz	158
7.2	Superpositionsmethoden.....	164
7.2.1	Cai-Nakada	166
7.2.2	Naya-Meneses	168
7.2.3	Extrapolationsmethode.....	171
7.3	Vergleich der Masterkurven mit den Langzeitmessungen	174
7.3.1	Abhängigkeit von der Superpositionsmethode.....	176
7.3.2	Abhängigkeit von der Offsetkorrektur	180
7.3.3	Abhängigkeit von den Messparametern	182
7.3.4	Abhängigkeit vom Probeneinsatz.....	184
7.3.5	Übertragbarkeit auf andere Materialien.....	190

7.4	Evaluation der Modelle zur Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsfaktoren.....	198
7.4.1	Modelle für den horizontalen Verschiebungsfaktor.....	201
7.4.2	Modelle für den vertikalen Verschiebungsfaktor.....	204
7.4.3	Modellvalidation.....	206
7.5	Fazit zur Zeit-Temperatur-Superposition	209
8	Fazit der Arbeit	213
8.1	Materialtechnisches Fazit	214
8.2	Prüftechnisches Fazit	218
8.3	Ausblick	220
	Literaturverzeichnis	221
	Abbildungsverzeichnis	231
	Tabellenverzeichnis	237
A	Anhang	241

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Lateinisch

a_T	Horizontaler Verschiebungsfaktor	
b	Probenbreite	mm
c	Proportionalitätsfaktor	
c_p	spezifische Wärmekapazität	J/(kg·K)
C_1, C_2	Konstanten der WLF-Gleichung	- und K
e	Eulersche Zahl	
E	Elastizitätsmodul	MPa
$E(t)$	zeitabhängiger Relaxationsmodul	MPa
E^*	komplexer Modul	MPa
E'	Speichermodul	MPa
E''	Verlustmodul	MPa
f	Frequenz	Hz
f	freier Volumenbruch	
F	Kraft	N
h	Probendicke	mm
H	Enthalpie	J/mol
$J(t)$	zeitabhängige Kriechnachgiebigkeit	1/MPa
J^*	komplexe Nachgiebigkeit	1/MPa
k	Konstante der Arrhenius-Gleichung	K
K_1, K_2	Konstanten des Potenzansatzes	1/MPa, 1/(MPa·s)
k_1, k_2, \dots	allgemeine Anpassungsparameter	
l	Probenlänge	mm
L	Auflagerabstand	mm
m	Masse	g
m, n	Freiwerte	
a_T	Vertikaler Verschiebungsfaktor	
Q	Wärme	J

R	allgemeine Gaskonstante	J/(mol·K)
R ²	Residuenquadratsumme	
s	Durchbiegung	mm
t	Zeit	s, min, h
tex	Rovingfeinheit	g/km
T	Temperatur	K, °C
T _v	Konstante der van't Hoff-Gleichung	°C
v	Heizrate	K/min
v	Volumen	cm ³
v _f	freies Volumen	cm ³
W _A	Flächengewicht	g/m ²

Griechisch

α	Wärmeausdehnungskoeffizient	1/K
α_2	Wärmeausdehnungskoeffizient oberhalb von T _g	1/K
δ	Phasenwinkel	°
$\delta(t)$	Dirac-Delta	
ε	Dehnung	mm/mm
η	Viskosität	Pa·s
ν	Querkontraktionszahl	
ξ	reduzierte Zeit	s
ρ	Dichte	kg/cm ³
σ	Spannung	MPa
τ	Retardationszeit	s
$\bar{\tau}$	Relaxationszeit	s
φ	Faservolumengehalt	%

Indices

0	Anfangs-
1, 2, '	Index für Zeitpunkte
1, 2	Index für Feder-Dämpfer-Elemente
—	Relaxationsparameter
, ⊥	Beanspruchungsrichtung parallel 0° und senkrecht 90° zur Faser
∞	Grenzwert
c	temperatur-, zeit-, spannungsabhängiger Anteil
F	Faser
g	am Glasübergang
g0	Glasübergang am Onset
ges	Gesamt
H	Hookscher Körper
i, j, k	Laufvariable, Index
M	Matrix
max	maximale Einsatz-
min	Lauffaktor, bei dem das Minimum erreicht ist
n	Anzahl
N	Newtonsches Element
P	Probe
ref	Referenz-
S	Referenz-

Abkürzungen

BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
CAD	Computer-aided Design
CFK	kohlenstofffaserverstärkter Kunststoff
CFKmS	kohlenstofffaserverstärkter Kunststoff mit Schlichte
CFKoS	kohlenstofffaserverstärkter Kunststoff ohne Schlichte
DIN	Deutsches Institut für Normung
DMA	Dynamisch-mechanische Analyse, Dynamisch-mechanischer Analysator
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Dynamische Differenzkalorimetrie)
E-Modul	Elastizitätsmodul
FEM	Finite Elemente Methode
FVG	Faservolumengehalt
HTS	High tensile strength (hohe Zugfestigkeit)
IKV	Institut für Kunststoffverarbeitung (Aachen)
K	k-Zahl (1.000 Filamente)
LZ	Lagenzahl
Prepreg	preimpregnated material
RTM	Resin-Transfer-Moulding
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TTS	Time-Temperature-Superposition (Zeit-Temperatur-Superposition)
WLF	William-Landel-Ferry

1 Einleitung

In den letzten Jahrzehnten haben sich Faserverbundkunststoffe in zahlreichen industriellen Anwendungen als Werkstoff für hochbelastete Strukturbauteile etabliert und gewinnen mit einem kontinuierlichen Marktwachstum stetig an Bedeutung. Durch ihre auf die Dichte bezogenen hohen spezifischen mechanischen Eigenschaften sind sie ein idealer Strukturwerkstoff für den Leichtbau, weil sie bei gleichzeitig geringem Gewicht sehr hohe Belastungen über einen langen Zeitraum ertragen können. Bekannte Einsatzgebiete der Faserverbundkunststoffe liegen in der Luft- und Raumfahrt-industrie, dem Bau von Rotorblättern für Windkraftanlagen sowie mit der steigenden Elektromobilität zunehmend im Automobilsektor [1, 2].

Bei den genannten Anwendungen sind die Bauteile fortlaufend in Bewegung und unterliegen wechselnden Beanspruchungen. Die Auslegung erfolgt hier mit den elastischen Kennwerten der Materialien. Allerdings werden Faserverbundkunststoffe ebenfalls in Situationen verwendet, bei denen konstante Belastungen oder Dehnungen auftreten. Beispiele sind hier Schiffscontainer, der Einsatz in Bauwerken wie Überdachungen und Brücken sowie unter Druck befindliche Rohrleitungen über und unter Tage mit den dazugehörigen Flanschverbindungen. In diesem Fall ist eine Betrachtung der elastischen Kennwerte nicht mehr ausreichend, da bei konstant anhaltender Belastung die Dehnung zeitabhängig ist und somit das Material kriecht. So können zum Beispiel Flanschverbindungen eine Relaxation von bis zu 16 % erfahren, sodass Undichtigkeiten der Rohrleitungen auftreten [3, 4].

Kunststoffe und deren Faserverbunde weisen aufgrund ihrer molekularen Struktur bereits als Festkörper diese beschriebenen, sogenannten viskoelastischen Eigenschaften auf. Selbst das mechanische Verhalten der hochsteifen kohlenstofffaserverstärkten Kunststoffe (CFK) ist unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g deutlich von Zeit und Temperatur abhängig [5, 6, 7]. Daher ist es unabdinglich, dass zur Auslegung der Strukturbauteile in diesen Belastungsfällen die zeitabhängigen viskoelastischen Kenngrößen der Materialien für die benötigte Einsatztemperatur bestimmt werden [8].

1 Einleitung

Hierbei besteht jedoch die Problematik, dass die Charakterisierung der Viskoelastizität einen Echtzeitversuch darstellt, der für die Bestimmung der Kennwerte nach zum Beispiel mehreren Jahren ebendiese Zeit in Anspruch nimmt [9].

Daher ist die Vorhersage dieser Kenngrößen von entscheidender Bedeutung. In vorangegangenen Forschungsarbeiten wurden Modelle zur Beschreibung des viskoelastischen Materialverhaltens entwickelt [10, 11, 12], deren Extrapolationsfähigkeit auf lange Zeiten allerdings nur unzureichend evaluiert ist, da in den meisten Fällen die vergleichenden Langzeitmessungen nicht zur Verfügung stehen. Gleiches gilt beim Prinzip der Zeit-Temperatur-Superposition (TTS), bei dem durch die beschleunigte Kriechneigung bei erhöhten Temperaturen die Prüfzeit reduziert wird [13, 14, 15]. Bei dieser Methode wiederum fallen die Ergebnisse der Vorhersage in der Literatur stark unterschiedlich aus, was auch darauf beruht, dass die Prüf- und Superpositionsmethodik hier nicht eindeutig definiert sind. Zusätzlich wird bei vielen Forschungsarbeiten eine Lösung für ein Material entwickelt. Die Übertragbarkeit auf weitere Materialien wird hingegen nicht betrachtet.

Dementsprechend finden diese Methoden zur Vorhersage der Kriechneigung noch keine Anwendung in der Industrie, da die Ergebnisse für eine vertrauenswürdige Auslegung zu unsicher sind. Hier setzt die vorliegende Arbeit an. Am Beispiel des Kriechversuchs werden die viskoelastischen Eigenschaften von Duromeren und Faserverbunden charakterisiert, modelliert und verschiedene Vorhersagemethoden tiefgreifend evaluiert. Aufbauend auf den Erkenntnissen zum Materialverhalten wird eine verlässliche Prüfprozedur zur Vorhersage der Kriechneigung über lange Zeiträume vorgeschlagen. Im nachfolgenden Kapitel werden hierzu auf Grundlage der bestehenden Literatur die einzelnen Problemstellungen herausgearbeitet und im Anschluss der daraus folgende Aufbau der Arbeit erläutert.

1.1 Problemstellung

Zur Beschreibung des viskoelastischen Materialverhaltens hat sich die Modellrheologie etabliert [11, 16, 17]. Durch die Parallel- und Reihenschaltung von Feder- und Dämpferelementen können semiempirische Differentialgleichungen erstellt werden, die das zeitabhängige Spannungs- und Dehnungsverhalten der Werkstoffe wiedergeben. Mit der richtigen Anzahl von Elementen kann so der Verlauf einer Kriechkurve sehr gut abgebildet werden [14, 18, 19]. Die Extrapolation der Kriechkurven, basierend auf der Modellrheologie, wird hingegen nur selten betrachtet. Der Modellrheologie stehen rein empirische Modelle gegenüber, die zur Beschreibung der Kriechkurven entwickelt wurden. In Zusammenhang mit dem Potenzansatz des Findley-Modells wird sowohl bei Thermoplasten als auch bei Faserverbundkunststoffen von einer guten Vorhersagegenauigkeit im Zeitraum von über einem Jahr berichtet [20, 21, 22]. Jedoch wird für die Extrapolation eine Messzeit von 1.000 h empfohlen [23, 24], wodurch die Prämisse einer möglichst kurzen Prüfzeit nicht erfüllt wird. Der Bedarf zur Evaluation viskoelastischer Modelle in Bezug auf die Extrapolation der Kriechnachgiebigkeit über lange Zeiträume bleibt also weiterhin bestehen.

Das beschriebene Vorgehen hat für alle Modelle gemein, dass die Modelle an eine bestehende Kriechkurve angepasst werden. Es findet folglich eine reine Regression der Messwerte statt. In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, ob die Kriechneigung eines Materials auch ohne die Durchführung eines Kriechversuchs anhand bereits bekannter thermomechanischer Kennwerte vorhergesagt oder zu mindestens abgeschätzt werden kann, um den Prüfaufwand zu verringern. Die Korrelation, dass der inverse Elastizitätsmodul der initialen Kriechnachgiebigkeit entspricht [15, 25], führt hier nur bedingt zum Ziel, da die zeitabhängige Größe durch diesen Punktwert nicht vollständig beschrieben werden kann. Bei dieser Vorgehensweise der Korrelation kann zusätzlich in die Betrachtung integriert werden, wie sich die Faserverstärkung in Hinblick auf Faserorientierung und Faservolumengehalt auf die Kriechneigung der duromeren Matrix auswirkt.

Die Zeit-Temperatur-Superposition ist laut den Begründern der WLF-Gleichung lediglich oberhalb der Glasübergangstemperatur gültig und wurde ursprünglich für die

1 Einleitung

temperaturabhängige Beschreibung von unterkühlten glasbildenden Flüssigkeiten und Thermoplasten in der Schmelze entwickelt [26]. Dennoch wurde das TTS-Prinzip bereits bei Thermoplasten unterhalb von T_g erfolgreich angewendet, wobei hier zumeist die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit mit der Arrhenius-Gleichung empfohlen wird [18, 27]. Die Einsatztemperatur von Duromeren und Faserverbundkunststoffen befindet sich jedoch weit unterhalb von T_g , um die Formstabilität der Strukturbauteile im Einsatz zu wahren. In diesem Temperaturfenster wurden aufgrund der vergleichsweise geringen Temperaturabhängigkeit der Kriechneigung signifikante Abweichungen zwischen der aus dem TTS-Versuch resultierenden Masterkurve und den Langzeitmessungen beobachtet, wobei die Kriechneigung zumeist überschätzt wird [28, 29]. Da in vielen Veröffentlichungen zwar das Grundprinzip der Zeit-Temperatur-Superposition erläutert wird, jedoch kaum oder nur lückenhafte Angaben zu den Versuchsparametern gemacht werden, kann nicht beurteilt werden, ob die Abweichungen durch die Versuchsdurchführung verursacht wurden oder auf dem Materialverhalten selbst beruhen. Hier sind der Probeneinsatz, die Messparameter und die Superpositionsmethode als kennzeichnende Einflussgrößen zu benennen.

So wird beim Probeneinsatz zum einen so verfahren, dass für jede Temperaturstufe des TTS-Versuchs eine neue Probe verwendet wird [30, 31, 32]. In diesem Fall liegt zwischen den Kriechkurven der einzelnen Temperaturstufen eine Probenstreuung vor, die die Zeit-Temperatur-Superposition verfälschen kann. Zur Reduzierung der Streuung können Wiederholungsmessungen durchgeführt werden, die den Prüfaufwand deutlich erhöhen. Zum anderen wird eine konsekutive Probe durchgehend für alle Temperaturstufen eingesetzt [33, 34], wodurch die Streuung eliminiert und der Probenaufwand erheblich reduziert wird. Allerdings muss bei diesem Probeneinsatz neben der Temperaturstufe und der Belastungszeit zusätzlich die Entlastungszeit der Proben als Messparameter berücksichtigt werden, damit mit ausreichender Erholung bei der Verwendung einer konsekutiven Probe gleichermaßen von einem unbelasteten Material ausgegangen werden kann. Der Beweis für die vollständige Erholung der Proben wird indessen nicht erbracht. So werden auch insgesamt bei der seltenen Darstellung der Versuchsparameter diese zumeist ohne nähere Begründung festgelegt,

sodass eine allgemeine Vorgehensweise bei der Durchführung des TTS-Versuchs nur schwer zu eruieren ist.

Um entscheiden zu können, ob bei der Superposition der Messdaten neben der horizontalen Verschiebung ebenfalls eine vertikale Verschiebung berücksichtigt werden muss, muss bekannt sein, ob es sich bei dem betrachteten Material um ein thermorheologisch einfaches oder komplexes Material handelt [10, 19, 27]. In der Literatur sind hierzu konträre Aussagen zu finden. So wurde in vorhergegangenen Arbeiten für Duomere und Faserverbunde sowohl thermorheologisch einfaches [3, 30, 35] als auch komplexes Materialverhalten [28, 36] festgestellt. Hierbei wird die Einstufung zumeist davon abhängig gemacht, ob mit einer ausschließlich horizontalen Verschiebung eine glatt überlagerte Masterkurve erreicht werden kann, ohne dass eine Überprüfung der Gültigkeit der Ergebnisse mit entsprechenden Langzeitmessungen erfolgt.

Dementsprechend ist die Einschätzung stark von der verwendeten Superpositions- methode und resultierenden Überlagerung abhängig. Da gleichfalls in der Regel keine Angabe über die Durchführung der Superposition zu finden ist, wird davon ausgegan- gen, dass auch heutzutage noch häufig eine manuelle graphische Superposition vor- genommen wird [16, 29, 37], deren Ergebnis jedoch stark vom Anwender abhängig ist und folglich beeinflusst werden kann. Erste Vorschläge für mathematisch objektive Kriterien zur automatisierten Verschiebung der Kriechkurven wurden von Lewen [38], Cai-Nakada [36] und Naya-Meneses [39] erbracht, mit denen eine glatt überla- gerte Masterkurve superponiert werden kann. Jedoch fehlt auch hier der Vergleich mit entsprechenden Langzeitwerten, um evaluieren zu können, ob mit der resultierenden, glatt überlagerten Masterkurve die Kriechnachgiebigkeit über lange Zeit vorhergesagt werden kann.

Ungeachtet der beschriebenen Schwierigkeiten in Bezug auf die nicht vorhandenen Prüfvorschriften und damit einhergehenden Unsicherheiten wird das TTS-Prinzip in der Wissenschaft häufig zur Beschreibung des temperaturabhängigen viskoelasti- schen Materialverhaltens eingesetzt. Aus der Zeit-Temperatur-Superposition werden parallel die Verschiebungsfaktoren erhalten, mit deren Hilfe die Masterkurve für jede

1 Einleitung

Temperatur im gemessenen Bereich berechnet werden kann, indem der temperaturabhängige Verlauf der Verschiebungsfaktoren mit einem geeigneten Modell abgebildet wird. Hier haben sich für den horizontalen Verschiebungsfaktor die bereits erwähnte WLF- und Arrhenius-Gleichung etabliert [30, 40, 41, 42]. Bei der vertikalen Verschiebung wird hingegen meist der Ansatz über eine Normierung gewählt [10, 28, 43]. In der Regel endet aber die Forschungsarbeit mit der Modellierung der Verschiebungsfaktoren, ohne dass die Berechnung der Masterkurve für eine von der Referenztemperatur abweichende Temperatur sowie die Evaluation mit einer entsprechenden Langzeitmessung erfolgt.

Auf Grundlage der diskutierten Literatur ergeben sich die folgenden Fragestellungen für diese Arbeit, mit deren Beantwortung eine geeignete Prüfprozedur zur Vorhersage der Kriechneigung entwickelt werden soll:

- Welche viskoelastischen Modelle sind bei einer möglichst kurzen Anpassungszeit für die Extrapolation der Kriechneigung auf lange Zeiträume geeignet?
- Welchen Einfluss hat die Faserverstärkung auf die Kriechneigung der Duromere?
- Wie hängen die viskoelastischen Eigenschaften von den thermomechanischen Materialkennwerten ab? Kann mit den Korrelationen eine Vorhersage der Kriechneigung erfolgen?
- Kann mit dem TTS-Versuch unterhalb von T_g die Kriechneigung über lange Zeiträume vorhergesagt werden?

In Zusammenhang mit der Zeit-Temperatur-Superposition ergeben sich darüber hinaus die folgenden Fragestellungen:

- Sind die verwendeten Materialien thermorheologisch einfach oder komplex?
- Kann eine konsekutive Probe für den TTS-Versuch verwendet werden?
- Wie ist die resultierende Masterkurve von den Versuchsparametern abhängig?
- Kann eine automatisierte Superposition erfolgen, um Anwendereinflüsse auszuschließen? Wie ist die resultierende Masterkurve von der Superpositionsmethode abhängig?

- Kann durch eine geeignete Modellbildung der Verschiebungsfaktoren die Kriechneigung ebenfalls für von der Referenztemperatur abweichende Temperaturen vorhergesagt werden?

1.2 Aufbau dieser Arbeit

Zur Beantwortung der Fragestellungen wird der in Abbildung 1 dargestellte Aufbau der Dissertation gewählt, der im Nachfolgenden kurz erläutert wird. Neben der erörterten Problemstellung besteht die Basis der Dissertation aus den theoretischen Grundlagen zur Thematik, den gewählten Materialien und Charakterisierungsmethoden sowie der Probenherstellung und der thermomechanischen Materialcharakterisierung. Demnach werden in Kapitel 2 das allgemeine Materialverhalten der Faserverbundkunststoffe sowie die theoretischen Grundlagen zur Viskoelastizität im Allgemeinen und der Zeit-Temperatur-Superposition im Besonderen erläutert, auf denen die Arbeiten dieser Dissertation beruhen. Zusätzlich wird in Kapitel 3 die Materialauswahl begründet sowie die verwendeten Charakterisierungsmethoden mit ihrer Aussagefähigkeit in ihren Grundzügen erläutert. In Kapitel 4 liegt nach der Beschreibung der geeigneten Probenherstellung für die Harzproben und Faserverbundproben der Fokus auf dem Nachweis der Probenqualität, sodass eine eindeutige Diskussion und Vergleichbarkeit der Messergebnisse sichergestellt wird. Als letzter Baustein der Basis der Dissertation folgt in Kapitel 5 die Charakterisierung der thermomechanischen Kennwerte, mit deren Hilfe im weiteren Verlauf der Arbeit die Abhängigkeit des viskoelastischen Verhaltens von eben diesen eruiert wird. In diesem Zusammenhang werden der Biegemodul, die Glasübergangstemperatur, die Wärmeformbeständigkeit und die Faser-Matrix Haftung betrachtet.

Aufbauend auf diesem Fundament findet in Kapitel 6 die tiefgreifende viskoelastische Materialcharakterisierung statt. Nach der Eingrenzung des linear viskoelastischen Bereichs, zu deren Zweck drei Methoden analysiert werden, wird eine Evaluation der Modelle zur Beschreibung des viskoelastischen Verhaltens durchgeführt. Hierbei liegt der Fokus neben der Abbildungsgenauigkeit vor allem auf der Extrapolationsfähigkeit der Modelle.

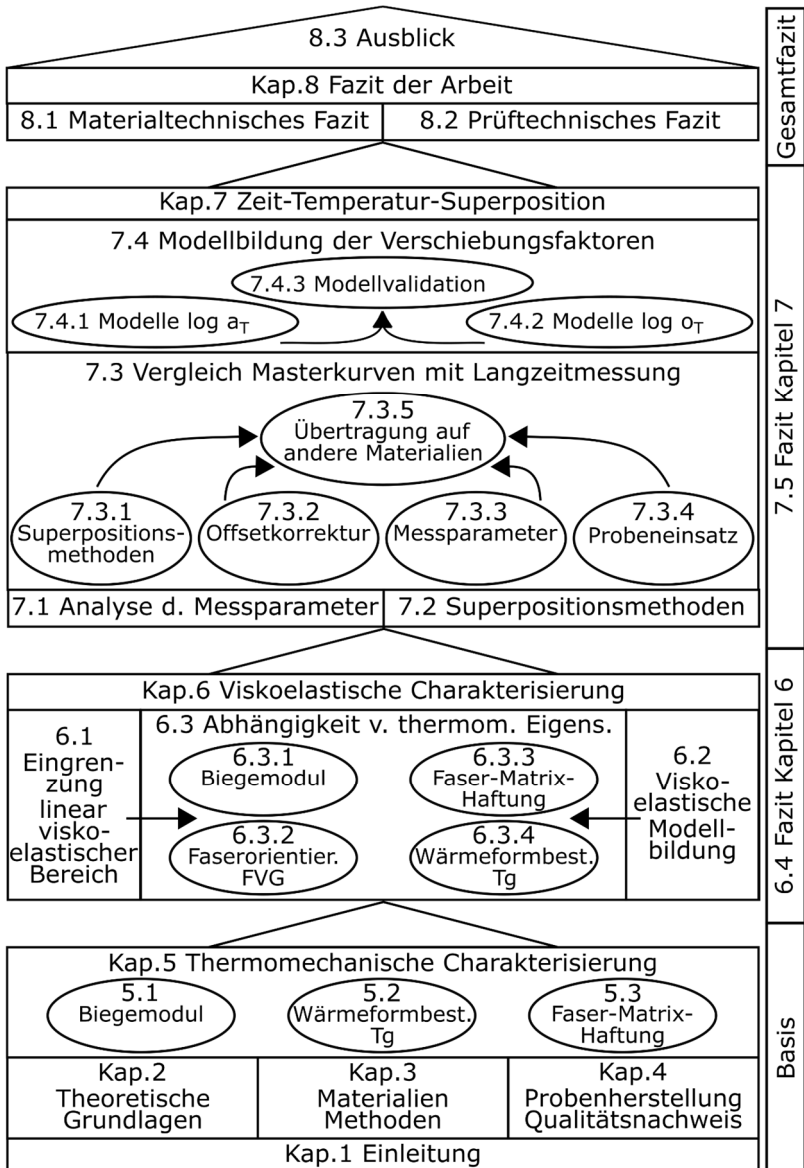


Abbildung 1: Aufbau der Dissertation

1 Einleitung

Im Anschluss wird die Abhängigkeit der viskoelastischen Eigenschaften von den thermomechanischen Kennwerten (Biegemodul, Faserorientierung, Faservolumengehalt, Faser-Matrix-Haftung, Glasübergangstemperatur, Wärmeformbeständigkeit) eingehend diskutiert und bezeichnende Erkenntnisse für die Kriechneigung der Materialien abgeleitet. Zum Schluss wird ein Zwischenfazit in Bezug auf die viskoelastische Materialcharakterisierung gezogen.

Anschließend folgt in Kapitel 7 die ausführliche Untersuchung der Zeit-Temperatur-Superposition. Um den Verlauf der aus der Superposition resultierenden Masterkurven fundiert beurteilen zu können, wird zunächst detailliert der Einfluss der Messparameter und des Probeneinsatzes auf die Messwerte der Kriechkurven analysiert. In einem zweiten Schritt werden drei mathematisch automatisierte Superpositionsmethoden vorgestellt und bezüglich ihrer Vor- und Nachteile verglichen. Auf dieser Grundlage wird die Abhängigkeit der Masterkurven von den Superpositionsmethoden, der Offsetkorrektur, den Messparametern und dem Probeneinsatz intensiv diskutiert, wobei stets ein Vergleich mit den Langzeitmessungen zur Beurteilung der Ergebnisse herangezogen wird. Die entwickelten Gesetzmäßigkeiten werden zur Validierung auf weitere Materialien übertragen. Im Anschluss findet eine Modellbildung der temperaturabhängigen Verschiebungsfaktoren statt, der ebenfalls direkt eine Validation durch den Vergleich von berechneter Masterkurve und Langzeitmessung bei einer abweichenden Temperatur folgt. Auch diesen ausführlichen Erläuterungen folgt eine Zwischenfazit, das die wesentlichen Erkenntnisse zusammenfasst.

Die auf die Fragestellungen bezogenen Schlussfolgerungen aller Untersuchungen werden im Gesamtfazit der Arbeit in Kapitel 8 zusammengeführt, wobei die Erkenntnisse in ein materialtechnisches und ein prüftechnisches Fazit aufgeteilt sind, was final in den Vorschlag einer Prüfprozedur zur Vorhersage der Kriechneigung über lange Zeiträume mündet. Abgeschlossen wird die Dissertation mit einem Ausblick für zukünftige Arbeiten auf diesem Forschungsgebiet.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen beschrieben, auf denen die nachfolgenden Analysen und Modellierungen aufbauen. So werden zunächst die Besonderheiten der Faserverbundkunststoffe kurz dargelegt, wobei deren Aufbau und generelles Materialverhalten erläutert und die für diese Arbeit relevanten Fertigungsverfahren beleuchtet werden. Anschließend wird das für diese Arbeit bedeutende viskoelastische Verhalten eingehend diskutiert. Besonderes Augenmerk liegt hierbei auf den Voraussetzungen der linearen Viskoelastizität sowie der damit einhergehenden Modellrheologie. Abschließend wird das Prinzip der Zeit-Temperatur-Superposition mitsamt den Modellen zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit erklärt.

2.1 Faserverbundkunststoffe

Faserverbundkunststoffe gehören zur Gruppe der Verbundwerkstoffe, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie aus mindestens zwei separaten Komponenten mit unterschiedlichem Eigenschaftsprofil bestehen. Das Ziel bei der Verwendung von Verbundwerkstoffen ist hierbei, vom jeweiligen Eigenschaftsprofil der Einzelkomponente die Stärken zu nutzen und die Schwächen auszugleichen, sodass insgesamt verbesserte Verbundeigenschaften entstehen. Bei Faserverbundkunststoffen geschieht dies durch eine Faserverstärkung, die in eine Matrix eingebettet ist und für eine Erhöhung der Steifigkeit und Festigkeit des Verbundsystems sorgt [44, 45].

Da sowohl die Faserverstärkung als auch die Kunststoffmatrix eine geringe Dichte aufweisen, ist der Faserverbundkunststoff prädestiniert für den Einsatz im Leichtbau, insbesondere in hochbelasteten Strukturen. Aufgrund der einstellbaren Anisotropie des faserverstärkten Kunststoffs und der Tatsache, dass der Werkstoff erst bei der Herstellung des Bauteils entsteht, werden weitere Freiheitsgrade in der konstruktiven Gestaltung und integralen Bauweise von komplexen Strukturen geschaffen. So ermöglicht der Einsatz von Werkstoff-, Struktur- und Systemleichtbau bei Strukturbau teilen aus Faserverbundkunststoffen eine erhebliche Gewichtsersparnis gegenüber der

2 Theoretische Grundlagen

Verwendung von Metallen, was wiederum eine beträchtliche Energieeinsparung in der Nutzungsphase von bewegten Strukturen nach sich zieht [1, 21].

Neben den hohen spezifischen Festigkeiten und Steifigkeiten der Faserverbundkunststoffe weisen diese noch weitere positive Eigenschaften auf. Besonders hervorzuheben sind hier das exzellente Ermüdungsverhalten, eine hohe Korrosions- und Medienbeständigkeit, sehr gutes Dämpfungsverhalten bei hoher Energieabsorption, hervorragendes thermisches Verhalten mit einstellbarer Wärmeausdehnung und eine hohe Formstabilität [8, 46, 47]. Dieses Eigenschaftsprofil führt dazu, dass die vielseitige Werkstoffgruppe der Faserverbundkunststoffe in zahlreichen Industriezweigen eingesetzt wird und mit einem kontinuierlichen Marktwachstum weiter an Bedeutung gewinnt. Laut dem Composites-Marktbericht 2018 von der Industrievereinigung Verstärkte Kunststoffe und dem Carbon Composites e.V. liegen die Hauptanwendungsfelder im Baubereich, der Windenergiebranche, dem Chemieanlagenbau, der Elektronikbranche, Sport und Freizeit sowie dem Transportwesen, was sich primär in die Luft- und Raumfahrt sowie die Automobiltechnik aufspaltet [2].

In den beiden nachfolgenden Kapiteln soll kurz der Aufbau eines Faserverbundkunststoffs aus seinen Komponenten beschrieben und das daraus resultierende für diese Forschungsarbeit relevante Materialverhalten erläutert werden. Zusätzlich werden die in dieser Arbeit verwendeten Herstellungsverfahren grundlegend behandelt.

2.1.1 Aufbau und Materialverhalten

Faserverbundkunststoffe bestehen im Allgemeinen aus einer Faserverstärkung, die in eine Kunststoffmatrix eingebettet ist. Die Aufgabe der Faserverstärkung besteht darin, die Kräfte, mit denen das Bauteil belastet wird, aufzunehmen. Daher teilen sich die Anforderungen an die Faser in eine hohe spezifische Festigkeit und Steifigkeit sowie ein hohes Energieaufnahmevermögen auf. Damit eine Verstärkung stattfinden kann, muss der Elastizitätsmodul (E-Modul) der Faser deutlich höher sein als der der Matrix, was bei den meisten Werkstoffen in Faserform der Fall ist [8, 48]. Im Gegensatz dazu bestehen die Aufgaben der Matrix darin, die anliegenden Kräfte in die Fasern ein und zwischen den Fasern überzuleiten sowie die gewählte Faserorientierung zu fixieren

und die Bauteilform zu definieren. Die Einbettung der Fasern schützt diese vor Umwelteinflüssen. Da Fasern darauf ausgelegt sind, auf Zug beansprucht zu werden, übernimmt die Matrix einen Großteil der Schub- und Druckbelastungen und verhindert ein Ausknicken der Fasern. Erforderliche Eigenschaften der Matrix sind daher ein ausreichend hoher Elastizitätsmodul bei hoher Bruchdehnung sowie eine hohe Risszähigkeit und Klebfestigkeit [8, 47, 49]. Eine große Bedeutung kommt in diesem Zusammenhang auch der Faser-Matrix-Haftung zu. Nur wenn eine ausreichende Haftung zwischen den einzelnen Faserfilamenten und der Matrix gegeben ist, kann die Kraftübertragung ungestört erfolgen und die hohen Festigkeits- und Steifigkeitskennwerte des Verbunds erzielt werden [48].

Für die Kunststoffmatrix kann - abhängig vom Anforderungsprofil - aus einer Vielzahl von Thermoplasten und Duromeren gewählt werden, wobei sich in der praktischen Anwendung die flüssigen Reaktionsharze der duromeren Kunststoffe durchgesetzt haben. Aufgrund der niedrigen Viskosität der niedermolekularen Harzsysteme vor der Reaktion können diese die Faserverstärkung gut und schnell durchtränken, was die Herstellung des Faserverbunds vereinfacht [21, 44, 49]. Epoxidharzsysteme werden infolge ihrer geringen Schwindung, guten mechanischen Eigenschaften, hohen Temperatur- und Chemikalienbeständigkeit sowie einer hervorragenden Haftung insbesondere in hoch belasteten Strukturbauteilen eingesetzt. Gebräuchliche Epoxidharze bestehen zumeist aus einem Produkt von Bisphenol-A und Epichlorhydrin, das reaktive Epoxid- und Hydroxylgruppen enthält. Diese reagieren mit Polyaminen oder Säureanhydriden als Härterkomponente in einer Polyadditionsreaktion zu einem festen, engmaschigen dreidimensionalen Netzwerk, das nach der Vernetzung nicht wieder aufgeschmolzen werden kann. Um optimale Eigenschaften des Duromers zu erhalten, ist bei der Polyaddition die Einhaltung des stöchiometrischen Verhältnisses von Harz- und Härterkomponente essentiell, damit die Reaktion vollständig abläuft und keine Edukte zurückbleiben. Zusätzlich beeinflusst das Temperaturprofil bei der Aushärtung die finale Netzwerkstruktur. Mithilfe der Variation der Epoxidharz- und Härterkomponenten durch unterschiedliche aliphatische oder aromatische Verbindun-

2 Theoretische Grundlagen

gen sowie der Anzahl der reaktiven Gruppen wird ein weites Spektrum an Epoxidharzsystemen in Hinblick auf die mechanischen Eigenschaften und die Wärmeformbeständigkeit erreicht [1, 44, 45].

Als Verstärkungsfasern werden heute im Wesentlichen Glas-, Kohlenstoff-, Aramid- und Naturfasern eingesetzt. Hierbei sind Kohlenstofffasern aufgrund ihrer extrem hohen spezifischen Festigkeit und Steifigkeit für den Einsatz in hochbelasteten Strukturbauteilen prädestiniert. Zusätzlich weisen sie eine hohe thermische und chemische Beständigkeit, Dauerschwingfestigkeit und Kriechfestigkeit auf [45, 50]. Heutzutage werden Kohlenstofffasern hauptsächlich aus Polyacrylnitrilfasern als Precursor in einem mehrstufigen Prozess hergestellt. Nach einer Stabilisierung bei 180-350 °C werden die Fasern bei 1300-1500 °C karbonisiert. Hierbei entstehen Kohlenstofffasern mit hoher Festigkeit und einem mittleren E-Modul. Werden Kohlenstofffasern mit einem hohen E-Modul benötigt, wird nach der Karbonisierung zusätzlich eine Graphitisierung bei 2000-3000 °C durchgeführt, wodurch vorhandene Fehlstellen reduziert werden.

Um eine Anbindung der inerten Fasern an die reaktive Duomermatrix zu ermöglichen, wird anschließend eine oxidative Nachbehandlung zur Erzeugung von chemischen Gruppen auf der Oberfläche durchgeführt. Als letzter Produktionsschritt wird eine sogenannte Schlichte, ein Überzug auf Epoxidharzbasis, zum Schutz auf die spröden und knickempfindlichen Kohlenstofffasern aufgebracht, damit diese unbeschadet weiterverarbeitet werden können [44, 45]. Die Kohlenstofffaser ist aus in Faserrichtung orientierten Graphitschichten aufgebaut, sodass sie im Gegensatz zur Glasfaser stark anisotrop ist, weshalb sich die Eigenschaften längs und quer zur Faser bis zu mehreren Größenordnungen unterscheiden. So liegt zum Beispiel der E-Modul einer hochfesten Kohlenstofffaser in Längsrichtung mit 250 GPa weit über dem E-Modul der Glasfaser mit 70 GPa, wohingegen der E-Modul quer zur Kohlenstofffaser mit 9 GPa weit unter dem der Glasfaser liegt [47, 48].

Die höchsten mechanischen Eigenschaften eines Faserverbands werden erreicht, wenn die Fasern endlos und gerichtet eingebracht werden. Eine endlose unidirektionale Faserorientierung führt zu einer starken Anisotropie des Verbunds, sodass in Faserrichtung wesentlich höhere Festigkeits- und Steifigkeitskennwerte erzielt werden

als quer dazu. Wenn die Matrix eine ausreichend höhere Bruchdehnung als die Faserverstärkung aufweist, entspricht die Bruchdehnung des Verbunds der der Faser und die mechanischen Eigenschaften der Faserverstärkung werden vollständig ausgenutzt. Diese erhebliche Verstärkung der Matrix ist größer, je steifer die Faser ist, da eine mögliche Rissbildung an der Grenzfläche und in der Matrix zu höheren Spannungen hin verschoben wird. Im Gegensatz dazu sinken bei einer Beanspruchung des unidirektionalen Faserverbunds im Winkel von 90° quer zur Faser die Festigkeit und Bruchdehnung sogar unterhalb die Kennwerte des reinen Matrixmaterials. Die Steifigkeit nimmt ebenfalls signifikant ab, bleibt aber oberhalb der der Matrix. Der dramatische Abfall der mechanischen Eigenschaften quer zur Faserrichtung liegt darin begründet, dass durch den hohen Steifigkeitsunterschied zwischen Faser und Matrix die gesamte Verformung von der Matrix aufgenommen wird. Dabei ist die lokale Dehnung der Matrix wesentlich höher als die außen anliegende makroskopisch erfasste Dehnung. Diese Dehnungsüberhöhung führt zu frühzeitiger Rissbildung und Versagen des Verbunds [45, 48]. Die erläuterte Richtungsabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften ist beispielhaft für den E-Modul in einem Polardiagramm (Abbildung 2.1) dargestellt.

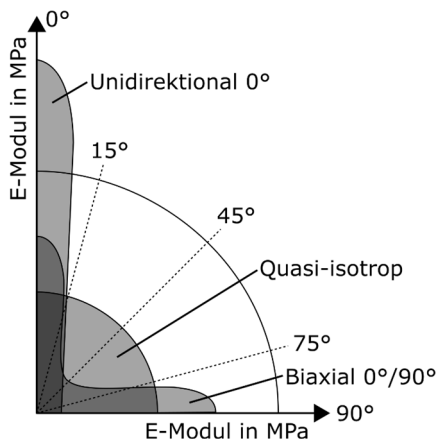


Abbildung 2.1: Polardiagramm für den E-Modul eines Faserverbunds mit verschiedenen Faserorientierungen

2 Theoretische Grundlagen

Es ist zu erkennen, dass der Einbruch der mechanischen Eigenschaften nicht erst bei 90° auftritt, sondern schon eine Abweichung zwischen Faserorientierung und Belastungsrichtung von wenigen Grad diesen Effekt hervorruft. Die verstärkende Wirkung in Faserrichtung und Schwächung in Querrichtung wird mit steigendem Faservolumengehalt erhöht [21]. Der E-Modul eines Faserverbands mit der Faserorientierung 0° (E_{\parallel}) oder 90° (E_{\perp}) kann mithilfe von einfachen Mischungsregeln der Moduli von Matrix E_M und Faser E_F berechnet werden. Die Mischung erfolgt hierbei über den Faservolumengehalt φ [8].

$$E_{\parallel} = \varphi E_F + (1 - \varphi) E_M \quad (2.1)$$

$$E_{\perp} = \frac{E_M}{\varphi \left(E_M / E_F \right) + (1 - \varphi)} \quad (2.2)$$

Faserverbunde sind im Allgemeinen schichtweise aufgebaut. So können die richtungsabhängigen Diskrepanzen teilweise dadurch ausgeglichen werden, indem die unidirektionalen Faserschichten in unterschiedlichen Winkeln zueinander angeordnet werden. Die Veränderungen der mechanischen Eigenschaften sind für ein biaxiales und quasi-isotropes Laminat in Abbildung 2.1 gezeigt. Es ist zu erkennen, dass eine Verbesserung der Eigenschaften in eine Richtung unweigerlich eine Verschlechterung in eine andere Richtung nach sich zieht, da der Faseranteil in diese Richtung reduziert wird. Zusammenfassend zeigt der schichtweise Aufbau und die Anisotropie des Faserverbundkunststoffs die vielfältigen Möglichkeiten und komplexen Herausforderungen bei der lastgerechten Auslegung eines faserverstärkten Bauteils [51].

Für die beschriebenen Eigenschaften ist es von großer Bedeutung, dass die Faser-Matrix-Haftung und somit die Kraftübertragung zwischen den beiden Komponenten ausreichend hoch sind. Wäre keine Faser-Matrix-Haftung vorhanden, würde die Belastung ausschließlich über die Matrix aufgenommen werden. Aber selbst bei kleinen Fehlstellen an der Grenzfläche sind diese bei Belastung aufgrund von Spannungsüberhöhungen Ausgangspunkte für Delaminationen und Rissbildung, was eine Degradation der mechanischen Eigenschaften zur Folge hat. Daher ist der Einfluss von diesen

und weiteren Fehlstellen - wie Poren - auf den Faserverbund nicht zu vernachlässigen. Eine Haftverbesserung zwischen Faser und Matrix wird durch die Benetzung der Faserfilamente mit einer an das Harzsystem angepassten Schlichte bewirkt [48, 50].

Praktisch alle Eigenschaften von Kunststoffen sind von der Temperatur abhängig. Bei amorphen Kunststoffen, zu denen die Duromere gehören, spiegelt sich dies deutlich in zwei Zustandsbereichen wieder. Mit steigender Temperatur wechseln die Eigenschaften des Duromers vom sogenannten energieelastischen Bereich in den entropieelastischen Bereich. Das Phänomen wird als Glasübergang bezeichnet. Obwohl auch innerhalb des jeweiligen Bereichs temperaturabhängige Eigenschaftsveränderungen stattfinden, ist die Änderung im Glasübergang zwischen den beiden Zustandsbereichen am größten. Dieser Punkt wird über die Glasübergangstemperatur T_g definiert [8]. Viele Eigenschaften zeigen an der Glasübergangstemperatur einen Unstetigkeit, von denen in Abbildung 2.2 einige prägnante Beispiele aufgeführt sind [52]. Obgleich viele Autoren das Phänomen des Glasübergangs mit Theorien der Kinetik, Thermodynamik und Fluktuation sowie dem Konzept des freien Volumens in Ansätzen beschrieben haben, sind die Umwandlungsvorgänge bis heute nicht vollständig verstanden [53]. Bei einer Temperaturzunahme erhöht sich die Molekülbeweglichkeit, die bei der Glasübergangstemperatur von einer Beweglichkeit der Endgruppen in eine kooperative Beweglichkeit benachbarter Molekülsegmente übergeht. Dadurch erhöht sich ab diesem Punkt das freie Volumen im Material, wodurch die Volumenzunahme des Kunststoffs verstärkt wird. Der Wärmeausdehnungskoeffizient α stellt die Ableitung des Volumens dar und erfährt somit an der Glasübergangstemperatur eine Diskontinuität. Die Wärmekapazität c_p und die Wärmeausdehnung sind thermodynamisch über die Enthalpie verbunden, sodass auch die Wärmekapazität am Glasübergang einen Sprung aufweist. Aufgrund der gesteigerten Molekülbewegung können Umlagerungen leichter stattfinden, was zu einer deutlichen Reduzierung der Moduli um mehrere Größenordnungen führt. Da für diesen Prozess Energie aufgenommen werden muss, hat ein amorpher Kunststoff an der Glasübergangstemperatur seine größte Dämpfung [27, 54].

2 Theoretische Grundlagen

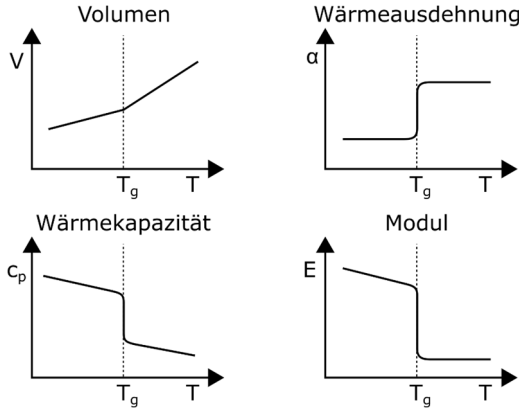


Abbildung 2.2: Schematisches Verhalten von amorphen Kunststoffen am Glasübergang

Im Umkehrschluss können die prägnanten Eigenschaftsänderungen aus Abbildung 2.2 dazu herangezogen werden, um die Glasübergangstemperatur eines Kunststoffes zu bestimmen. In diesem Zusammenhang ist es erforderlich, zu berücksichtigen, dass der Glasübergang nicht, wie schematisch dargestellt, an einem Punkt stattfindet, sondern sich über einen Temperaturbereich erstreckt. Darüber hinaus muss beachtet werden, dass die vielseitigen Methoden zur Bestimmung des T_g unter anderem abhängig von den Messparametern durchaus nicht vernachlässigbare Unterschiede in den Ergebnissen liefern [15, 27].

Die Glasübergangstemperatur und damit die Wärmeformbeständigkeit eines Duromers ist wiederum abhängig von den im Harzsystem eingesetzten Molekülstrukturen und der Vernetzungsdichte. Die thermische Einsatzgrenze von duromeren Kunststoffen liegt unterhalb der Glasübergangstemperatur, weil sonst die mechanischen Eigenschaften für die Belastung nicht mehr genügen. Da die Glasübergangstemperatur eine matrixdominierte Eigenschaft ist, weist der entsprechende Faserverbund den gleichen Temperaturwert wie das Matrixmaterial für diese bedeutende charakteristische Kenngröße auf, wenn bei der Belastung die Matrix beansprucht wird [46].

Die Ausführungen in diesem Kapitel zeigen anschaulich, wie das Materialverhalten von Faserverbunden von der Faserverstärkung, der Matrix und deren Zusammenspiel abhängig ist, wobei einige Eigenschaften faser- und andere matrixdominiert sind. Diese Eigenschaften wiederum stehen in Beziehung zum Kriech- und Relaxationsverhalten der Faserverbundkunststoffe, was im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden soll. Die Vielzahl an Kombinationsmöglichkeiten durch Wahl der Faktoren Fasermaterial, Matrixmaterial, Faserorientierung, Faservolumengehalt und Faser-Matrix-Haftung bewirken auch beim viskoelastischen Verhalten des Werkstoffs eine starke Variation und erfordern eine sorgfältige Betrachtung der einzelnen Einflussfaktoren.

2.1.2 Fertigungsverfahren

Da der faserverstärkte Kunststoff erst bei der Verarbeitung zum Bauteil entsteht, liegt eine starke Abhängigkeit zwischen dem Fertigungsverfahren und den Werkstoffeigenschaften sowie der Faser- und Bauteilgeometrie vor. Zur Herstellung von Faserverbundkunststoffen stehen eine Vielzahl an Verarbeitungsprozessen zur Verfügung. Im Folgenden werden kurz die Grundlagen der Wickeltechnik, des Resin-Transfer-Moulding (RTM)-Verfahrens sowie der Prepregtechnologie beschrieben, da diese Fertigungsverfahren unter anderem besonders für die Herstellung von maßhaltigen unidirektionalen Faserverbunden, wie sie für die Untersuchungen in dieser Arbeit benötigt werden, geeignet sind.

Wickeltechnik

Bei der Wickeltechnik wird ein Roving - ein aus mehreren tausend Filamenten bestehendes Faserbündel - von einer Spule zur Imprägnierung beziehungsweise Tränkung durch ein Harzbad gezogen und anschließend über ein Fadenauge auf dem rotierenden Kern abgelegt (siehe Abbildung 2.3). Durch den einstellbaren Vorschub des Fadenauges in alle drei Raumrichtungen und die darauf abgestimmte Rotation des Dorns können nahezu beliebige Wickelmuster mit definierten Faserwinkeln realisiert werden, solange es zu keinem Abgleiten des Rovings beim kritischen Wickelwinkel kommt.

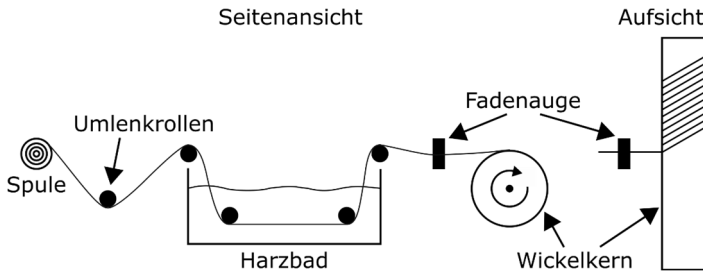


Abbildung 2.3: Wickelprozess

Neben dem Wickelwinkel und der Abzugsgeschwindigkeit ist vor allem die Fadenspannung ein essentieller Parameter beim Wickelverfahren, da sie den Faservolumengehalt maßgeblich beeinflusst [47]. Die Wickeltechnologie bietet eine hohe Reproduzierbarkeit hinsichtlich einer exakten Faserablage und einen hohen Faservolumengehalt von bis zu 65 %. Sie ist jedoch auf hauptsächlich rotationssymmetrische Bauteile wie Behälter, Rohre und Wellen mit Positivkern beschränkt, da eine Abhebe- und Rutsicherheit des Rovings gegeben sein muss. Das offene Verfahren weist zusätzlich im Vergleich zur werkzeugseitig geometrisch definierten Innenoberfläche eine unregelmäßige Außenoberfläche auf [1, 45]. Es kann auch ein Trockenwickeln durchgeführt und die Fasern anschließend in einem zweiten Verfahrensschritt imprägniert werden. Hierbei muss aber besonders auf die möglichst reibungsfreie Rovingführung über Walzen und Umlenkrollen geachtet werden, da die spröden und knickempfindlichen Fasern zu Faserbruch neigen [47].

Resin-Transfer-Moulding

Abgesehen von der Wickeltechnologie ist das Handling bei der exakten Ablage von Rovings zu endlosfaserverstärkten Bauteilen sehr schwierig. Aufgrund dessen werden bei den Infusionstechniken vorkonfektionierte Faserhalbzeuge eingesetzt, um die gewünschte Faserorientierung vor der Imprägnierung in Form zu halten. Zu den bedeutendsten flächigen Faserhalbzeugen gehören hierbei Gewebe, Gelege und Geflechte.

Bei Gelegen liegen die Fasern, im Gegensatz zu Geweben und Geflechten, in parallelen, vollständig gestreckten Lagen vor, sodass die Verstärkungseigenschaften der Faser maximal ausgenutzt werden können. Die Rovings werden in diesem Fall durch Nähfäden oder dünne Klebevliese zusammengehalten [46].

Der Verfahrensablauf des RTM-Prozesses ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Im ersten Prozessschritt des RTM-Verfahrens werden die trockenen Faserhalbzeuge in die Werkzeugform eingelegt. Nach dem Schließen des beidseitig starren Werkzeugs wird das niedrigviskose Harzsystem unter Druck in das Werkzeug injiziert. Der Injektionsdruck ist hierbei so hoch zu wählen, dass eine schnelle Imprägnierung ermöglicht, aber ein Verwirbeln oder Verschieben der Faserverstärkung verhindert wird. Ebenso ist zu beachten, dass ein entsprechender Gegendruck auf das verformungsfreie Werkzeug aufgebracht werden muss. Im Anschluss an die Imprägnierung findet im Werkzeug die Aushärtung des Bauteils unter Nachdruck und meist beschleunigt unter erhöhten Temperaturen statt. Zum Abschluss wird das formfallende Bauteil nach der Entformung gegebenenfalls nachbearbeitet [1, 47].

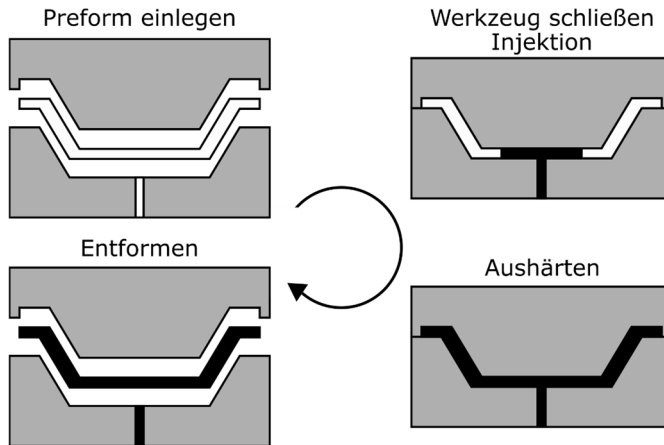


Abbildung 2.4: RTM-Prozess

2 Theoretische Grundlagen

Die Qualität des gefertigten Bauteils ist wesentlich von den Parametern Einspritzdruck und somit Fließfrontgeschwindigkeit, Permeabilität der Faserverstärkung, Faservolumengehalt sowie Viskosität des Harzsystems abhängig. Ein Vorteil des RTM-Verfahrens ist der geschlossene Prozess, der beidseitig eine gute Oberflächenqualität liefert. Weiterhin wird bei einem hohen Faservolumengehalt eine sehr gute Bauteilqualität mit geringem Porengehalt und engen Fertigungstoleranzen erreicht. Darüber hinaus sind innerhalb der fertigungstechnischen Grenzen die Faserverstärkung und das Harzsystem frei wählbar [45, 50].

Prepregtechnologie

Im Gegensatz dazu ist die Harzauswahl bei der Prepregtechnologie sehr eingeschränkt. Bei Prepregs (preimpregnated material) handelt es sich um vorimprägnierte, flächenförmige Textilhalbzeuge, bei denen das Verhältnis zwischen Faser und duromerer Matrix in einem separaten kontinuierlichen Prozess definiert eingestellt wird. Das Harzsystem ist vom Prepreghersteller vorgegeben und muss sowohl die Imprägnierung der unidirektionalen Faserbahnen erlauben als auch bei Raumtemperatur ausreichend hochviskos sein, damit die zugeschnittenen Lagen zu Bauteilen abgelegt werden können. Da sich das Harzsystem bereits im gemischten reaktiven Zustand befindet, ist das Prepreg selbst bei Temperaturen von bis zu -18 °C nur begrenzt lagerstabil [46]. Das auf einer Formhälfte abgelegte Prepregbauteil wird unter einem Vakuumaufbau in einem Autoklav unter Druck, Temperatur und Vakuum ausgehärtet. So entstehen in diesem Fertigungsverfahren Strukturbauteile höchster Qualität, da der Prozess eine gleichmäßige und reproduzierbare Einstellung und Verteilung des Faservolumengehalts ermöglicht. Aus dem Anlegen von Druck und Vakuum resultieren stark kompaktierte und porenfreie Faserverbunde mit einer geringen Streuung in den Eigenschaftskennwerten [1, 51].

2.2 Viskoelastizität

Im Gegensatz zu den Annahmen in der Elastizitätstheorie verhalten sich viele Werkstoffe nicht wie ideal elastische Festkörper, sondern besitzen sowohl die Eigenschaften eines elastischen Festkörpers als auch die einer viskosen Flüssigkeit. Dieses Materialverhalten wird als Viskoelastizität bezeichnet und führt dazu, dass die Antwort eines Werkstoffs auf eine konstante Beanspruchung zeitabhängig ist. Der Werkstoff kriecht oder relaxiert [13, 51, 55]. Aufgrund ihrer molekularen Struktur und dem damit verbundenen relativ großen Anteil an freiem Volumen verhalten sich Kunststoffe und deren Faserverbunde bereits als Festkörper stark viskoelastisch. Dies liegt auch darin begründet, dass Kunststoffe, verglichen mit Metallen und Gläsern, in der Regel nah an ihrer Glasübergangstemperatur eingesetzt werden, sodass bereits bei Raumtemperatur Kriechen und Relaxieren beobachtet werden kann [19, 56]. Kriechen und Relaxieren wird im Kunststoff dadurch ermöglicht, dass sich Makromoleküle oder Molekülteile durch Umorientierungen, Abgleiten oder Platzwechselvorgänge umlagern [57].

Das viskoelastische Verhalten lässt sich sowohl im Kriechversuch als auch im Relaxationsversuch beobachten, deren schematische Verläufe in Abbildung 2.5 zu sehen sind. Beim Kriechversuch wird eine konstante Spannung σ_0 zum Zeitpunkt t_0 auf eine Probe aufgebracht. Die Probe zeigt zu Beginn eine elastische Dehnung $\epsilon(t)$, die mit der Zeit weiter zunimmt. Wird die Spannung wieder entfernt, geht die elastische Dehnung sofort zurück und im Anschluss erholt sich das Material über die Zeit (Abbildung 2.5 links). Beim Relaxationsversuch wird eine konstante Dehnung ϵ_0 auf eine Probe aufgebracht. Die dadurch induzierte elastische Spannung $\sigma(t)$ nimmt mit der Zeit ab und nähert sich einem Grenzwert an. Wird die Dehnung wieder auf null herabgesetzt, wird eine negative Spannung in der Probe erzeugt, die wiederum abklingt (Abbildung 2.5 rechts) [8, 58].

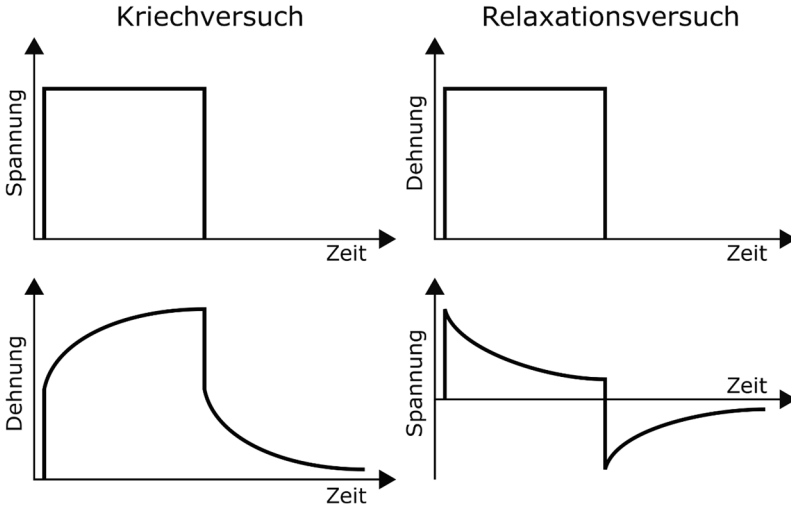


Abbildung 2.5: Schematischer Verlauf von Spannung und Dehnung beim Kriech- und Relaxationsversuch

Wird die zeitabhängige Dehnung $\varepsilon(t)$ auf die aufgegebene Spannung σ_0 normiert, ergibt sich die Kriechfunktion $J(t)$, auch Kriechnachgiebigkeit genannt.

$$J(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma_0} \quad (2.3)$$

Wird der zeitabhängige Verlauf der Spannung $\sigma(t)$ auf die Dehnung ε_0 bezogen, resultiert daraus die Relaxationsfunktion $E(t)$, auch Relaxationsmodul genannt.

$$E(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon_0} \quad (2.4)$$

Die Kriech- und Relaxationsfunktion sind Materialeigenschaften und dementsprechend für jedes Material unterschiedlich [13, 20]. So wird sich bei einem Duromer im Kriechversuch die Dehnung über lange Zeit einem Grenzwert annähern. Durch die Fließeigenschaften des Thermoplasten wird dieser jedoch aufgrund der linearen und

verzweigten Ketten kontinuierlich weiter kriechen, auch stationäres Kriechen genannt. Deswegen wird bei der anschließenden Erholung die Dehnung des Duromers im Idealfall wieder auf null zurückgehen, wohingegen die Thermoplastdehnung sich einem Grenzwert größer null annähert [27].

Neben der konstanten Beanspruchung zeigt sich die Viskoelastizität von Werkstoffen auch in dynamischen Versuchen. Bei einer dynamisch-mechanischen Analyse (DMA) weist durch das viskoelastische Verhalten des Werkstoffs die Antwort gegenüber der sinusförmigen Beanspruchung eine Phasenverschiebung auf [59]. Je nachdem ob die Spannung oder Dehnung vorgegeben ist, kann bei der periodischen Beanspruchung die komplexe Nachgiebigkeit J^* oder der komplexe Relaxationsmodul E^* gemessen werden. Durch die reziproke Beziehung zwischen Frequenz und Zeit kann so das viskoelastische Verhalten für sehr kurze Zeiten untersucht werden [10].

Der Verlauf der Kriech- und Relaxationsfunktion kann mit entsprechenden Modellen beschrieben werden, wenn linear viskoelastisches Verhalten vorliegt. Hierzu werden in den nachfolgenden Kapiteln zunächst die Voraussetzungen für lineare Viskoelastizität erläutert. Daraufhin werden sowohl die Modellrheologie als auch empirische Ansätze zur Beschreibung dieser viskoelastischen Funktionen erörtert.

2.2.1 Lineare Viskoelastizität

Die lineare Viskoelastizität stellt einen Grenzfall der Viskoelastizität dar. Wenn sich Materialien linear viskoelastisch verhalten, können sie durch die lineare phänomenologische Theorie beschrieben werden [15, 22]. Es liegt lineare Viskoelastizität vor, wenn die Bedingungen der Homogenität bzw. Proportionalität und der Superposition erfüllt sind. Mathematisch ausgedrückt heißt dies [20]:

$$\varepsilon[c\sigma(t)] = c\varepsilon[\sigma(t)] \quad (2.5)$$

$$\varepsilon[\sigma_1(t) + \sigma_2(t - t_1)] = \varepsilon[\sigma_1(t)] + \varepsilon[\sigma_2(t - t_1)] \quad (2.6)$$

Hierbei besagt die Proportionalitätsbedingung (2.5), dass sich, bezogen auf den Kriechversuch, die Dehnung zu allen Zeiten proportional zur aufgebrachten Spannung

2 Theoretische Grundlagen

verhält. Dementsprechend ist die Kriechfunktion unabhängig von der aufgetragenen Spannung und kann als Materialeigenschaft angesehen werden. Die Superpositionsbedingung (2.6) ist nicht auf proportionale Veränderungen beschränkt. Sie ist erfüllt, wenn die Dehnungsantwort unabhängig davon ist, ob die Spannung als Summe oder zu einzelnen Zeitpunkten addierend aufgebracht wurde. Hierbei ist das Kriterium der Proportionalität zwangsläufig erfüllt, wenn das Superpositionskriterium gültig ist, aber nicht umgekehrt [18, 20, 22, 60].

Das Superpositionskriterium wird auch Boltzmannsches Superpositionsprinzip genannt, das besagt, dass zum Zeitpunkt t die Antwort eines Materials immer von der gesamten Belastungsgeschichte abhängig ist, die entsprechend Gleichung (2.6) aufsummiert werden kann. Werden die einzelnen Belastungen nicht stufenförmig, sondern kontinuierlich aufgebracht, wird eine stetige Funktion erhalten, die über das Boltzmannsche Superpositionsintegral dargestellt werden kann [18, 19, 61].

$$\varepsilon(t) = \int_0^t J(t - t') \frac{d\sigma}{dt'} dt' \quad (2.7)$$

Werkstoffe zeigen linear viskoelastisches Verhalten, wenn sich die grundlegende Struktur des Materials über die Dauer des Experiments nicht verändert. Dies ist dann der Fall, wenn kleine Belastungen gewählt werden und die Deformation einige Zehntel Prozent nicht übersteigt. Das Boltzmannprinzip ist somit gültig für alle Kunststoffe, solange keine Umwandlungsprozesse wie zum Beispiel Kristallisation beim Thermoplasten oder Mikrorisse auftreten [15, 25]. Somit zeigen auch Duomere und Faserverbundkunststoffe mit eng vernetzter Duomermatrix unter den genannten Bedingungen ein linear viskoelastisches Materialverhalten, bis eine Mikrorissbildung – meist zwischen Faser und Matrix – auftritt. Hierbei wird bei vielen Faserverbundkunststoffen bis zum Bruch keine Mikrorissbildung festgestellt und selbst bei theoretisch vorhandener Mikrorissbildung zeigt sich in vielen Fällen noch ein hinreichend linear viskoelastisches Verhalten [8, 22, 29].

Ob im betrachteten Spannungsbereich für das jeweilige Material linear viskoelastisches Verhalten vorliegt, kann auf mehrere Arten getestet werden. Zum einen kann

das Proportionalitätskriterium überprüft werden, indem zum Beispiel der Kriechversuch bei verschiedenen Spannungshorizonten durchgeführt wird. Solange mit steigender Spannung die Kriechfunktion spannungsunabhängig ist, befindet sich die Beanspruchung des Materials im linear viskoelastischen Bereich [8, 60]. Zum anderen kann der linear viskoelastische Deformationsbereich eingegrenzt werden, indem mittels der dynamisch-mechanischen Analyse bei einer festen Frequenz der Modul in Abhängigkeit von der Amplitude gemessen wird. Solange der Modul in der entsprechenden graphischen Auftragung horizontal verläuft und nicht abfällt, befindet sich das Material im linear viskoelastischen Bereich [55, 59, 62]. Das Superpositions-kriterium kann geprüft werden, indem bei einem Kriechversuch nach einer kurzen Zeit der Erholung wieder mit derselben Spannung belastet wird. Wenn sich das Material linear viskoelastisch verhält, muss der Verlauf der Kriechkurve bei der zweiten Belastung exakt der Kriechkurve entsprechen, die das Material gehabt hätte, wenn es durchgängig belastet worden wäre. Denn nach Boltzmann ist die Wegnahme einer Spannung äquivalent zur Aufbringung einer negativen Spannung [10, 63].

Wie in Kapitel 2.3 noch detailliert erläutert wird, sind die viskoelastischen Eigenschaften auch von der Temperatur abhängig, wodurch sich die Grenze für den linear viskoelastischen Bereich bei höheren Temperaturen zu geringeren Beanspruchungen hin verschiebt [60].

2.2.2 Modellrheologie

Das linear viskoelastische Verhalten kann physikalisch mithilfe der Modellrheologie beschrieben werden. Anhand dieser Theorie werden die jeweils elastischen Eigenschaften über Federn und die viskosen Eigenschaften über Dämpfer wiedergegeben. Die Viskoelastizität eines Materials kann somit über eine geeignete Kombination der Feder-Dämpfer-Elemente dargestellt werden. Die beiden einfachsten Modelle, die den viskoelastischen Zusammenhang zwischen Spannung und Dehnung abbilden, sind der Kelvin-Voigt-Festkörper und die Maxwell-Flüssigkeit, die in Abbildung 2.6

2 Theoretische Grundlagen

dargestellt sind. Hierbei entspricht der Kelvin-Voigt-Festkörper einer Parallelschaltung von Feder und Dämpfer und die Maxwell-Flüssigkeit einer Reihenschaltung der selbigen [25, 64].

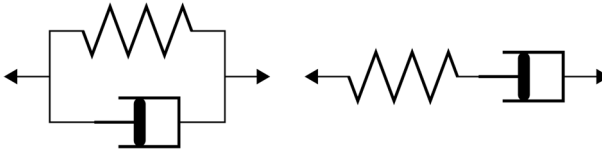


Abbildung 2.6: Kelvin-Voigt-Festkörper (links) und Maxwell-Flüssigkeit (rechts)

Die Herleitung der Kriech- und Relaxationsfunktion soll im Folgenden am Beispiel dieser beiden Modelle gezeigt werden, wobei alle Feder-Dämpfer-Modelle, in denen ein Kelvin-Voigt-Körper enthalten ist, aufgrund der äquivalenten Dehnung in Feder und Dämpfer besser für die Herleitung einer Kriechfunktion geeignet sind. Entsprechend sind die Feder-Dämpfer-Kombinationen, die auf Maxwell-Körpern beruhen, aufgrund der äquivalenten Spannung in Feder und Dämpfer für die Herleitung von Relaxationsfunktionen prädestiniert. Bei der Parallelschaltung von Feder und Dämpfer des Kelvin-Voigt-Körpers ist unter Beanspruchung die Dehnung in beiden Elementen gleich und die Spannung addiert sich. Wenn für die Feder ein Hookescher Körper mit dem Elastizitätsmodul E und für den Dämpfer eine Newtonsche Flüssigkeit mit der Viskosität η angenommen wird, addieren sich die Hookesche Spannung $\sigma_H = E\varepsilon$ und die Newtonsche Spannung $\sigma_N = \eta\dot{\varepsilon}$ zu der folgenden Differentialgleichung,

$$\sigma = E(\varepsilon + \tau\dot{\varepsilon}) \quad (2.8)$$

wobei die sogenannte Retardationszeit $\tau = \eta/E$ eine Konstante ist und die Dimension einer Zeit inne hat. Wird die Differentialgleichung mit der Voraussetzung $\varepsilon(0)=0$ gelöst, ergibt sich der in Gleichung (2.9) angegebene zeitliche Verlauf für die Dehnung. Nach Gleichung (2.3) hat somit die Kriechfunktion die Form der Funktion (2.12) in Tabelle 2.1 [58, 65].

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E_0} (1 - e^{-t/\tau}) \quad (2.9)$$

Bei der Reihenschaltung der Maxwell-Flüssigkeit sind hingegen die Spannungen in den Elementen gleich und es wird die Summe der Dehnungen beziehungsweise der Dehnungsgeschwindigkeiten gebildet. Mit der Relaxationszeit $\bar{\tau} = \eta/E$ ergibt sich folgende Differentialgleichung für das Stoffgesetz.

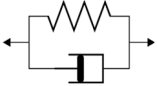

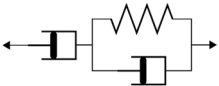
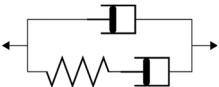


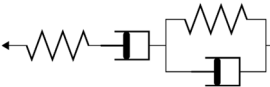
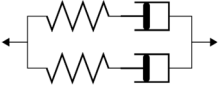
$$\sigma + \bar{\tau} \dot{\sigma} = \eta \dot{\varepsilon} \quad (2.10)$$

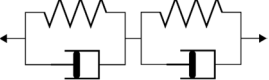
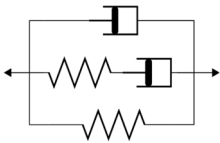
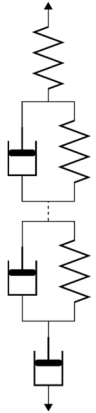
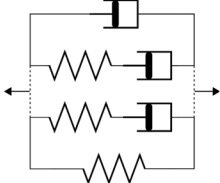
Unter der Randbedingung $\dot{\varepsilon}(t)=0$ wird durch entsprechende Integration der zeitliche Verlauf der Spannung (2.11) erhalten. Nach Gleichung (2.4) hat somit die Relaxationsfunktion die Form der Funktion (2.13) in Tabelle 2.1 [58, 65].

$$\sigma(t) = \varepsilon_0 E_0 e^{-t/\bar{\tau}} \quad (2.11)$$

Die beschriebenen sehr einfachen Modelle sind weitgehend nicht in der Lage das viskoelastische Verhalten hinreichend genau abzubilden. Durch das Hinzufügen weiterer Federn und Dämpfer in Reihen- und Parallelschaltung werden detaillierte Modelle zur Beschreibung des realen Materialverhaltens geschaffen. Die Entwicklung von den diskutierten Grundmodellen über 3- und 4-Element-Modelle bis zu den verallgemeinerten Modellen mit den zugehörigen Kriech- und Relaxationsfunktionen ist in Tabelle 2.1 dargestellt. Ein Modell für ein viskoelastisches Material, das sich in seiner Grundform wie ein Festkörper verhält, ist hierbei dadurch gekennzeichnet, dass zwischen den Beanspruchungspunkten ein Weg liegt, der nur über Federn führt. Ist hingegen ein Dämpfer in diesem Weg enthalten, verhält sich das Material in seiner Grundform als Flüssigkeit. Die Modelle, die sich in einer Zeile der Tabelle befinden, sind äquivalente Schaltungen und können ineinander umgerechnet werden [58, 66].

Tabelle 2.1: Übersicht der Feder-Dämpfer-Modelle mit den zugehörigen Kriech- und Relaxationsfunktionen

Feder-Dämpfer-Modell	Funktion	Quelle
<p>Kelvin-Voigt-Festkörper</p> 	$J(t) = \frac{1}{E_0}(1 - e^{-t/\tau})$	(2.12) [58]
<p>Maxwell-Flüssigkeit</p> 	$E(t) = E_0 e^{-t/\bar{\tau}}$	(2.13) [58]
<p>Jeffrey-Flüssigkeit</p> 	$J(t) = \frac{1}{E_1} \left(1 - e^{-t/\tau} \right) + \frac{t}{\eta_\infty}$	(2.14) [58]
<p>3-Element-Flüssigkeit</p> 	$E(t) = \bar{E}_1 e^{-t/\bar{\tau}} + \bar{\eta}_0 \delta(t)$	(2.15) [66]
<p>3-Element-Festkörper (Linearer Standardkörper)</p> 	$J(t) = \frac{1}{E_0} + \frac{1}{E_1} (1 - e^{-t/\tau})$	(2.16) [58]
<p>Poynting-Thomson-Festkörper</p> 	$E(t) = \bar{E}_\infty + \bar{E}_1 e^{-t/\bar{\tau}}$	(2.17) [66]
<p>Burgers-Modell</p> 	$J(t) = \frac{1}{E_0} + \frac{1}{E_1} \left(1 - e^{-t/\tau} \right) + \frac{t}{\eta_\infty}$	(2.18) [19]
<p>4-Element-Flüssigkeit</p> 	$E(t) = \bar{E}_1 e^{-t/\bar{\tau}_1} + \bar{E}_2 e^{-t/\bar{\tau}_2}$	(2.19) [66]

Feder-Dämpfer-Modell	Funktion	Quelle
<p>4-Element-Festkörper</p> 	$J(t) = \frac{1}{E_1} \left(1 - e^{-t/\tau_1} \right) + \frac{1}{E_2} \left(1 - e^{-t/\tau_2} \right)$	(2.20) [66]
<p>4-Element-Festkörper</p> 	$E(t) = \bar{E}_\infty + \bar{E}_1 e^{-t/\bar{\tau}} + \bar{\eta}_0 \delta(t)$	(2.21) [66]
<p>Verallgemeinertes Kelvin-Voigt-Modell</p> 	$J(t) = \frac{1}{E_0} + \sum_{j=1}^n \frac{1}{E_j} \left(1 - e^{-t/\tau_j} \right) + \frac{t}{\eta_\infty}$	(2.22) [58]
<p>Verallgemeinertes Maxwell-Modell</p> 	$E(t) = \bar{E}_\infty + \sum_{j=1}^n \bar{E}_j e^{-t/\bar{\tau}_j} + \bar{\eta}_0 \delta(t)$	(2.23) [58]

2 Theoretische Grundlagen

Die Kombination eines Maxwell- oder Kelvin-Voigt-Modells mit einem weiteren Dämpfer führt zu einer 3-Element-Flüssigkeit, auch Jeffrey-Flüssigkeit genannt. Durch ihn erhält die Kriechfunktion (2.14) den zusätzlichen Term t/η_∞ , der bewirkt, dass die Kriechnachgiebigkeit nicht mehr gegen einen Grenzwert läuft, sondern mit der Viskosität η_∞ fortlaufend ansteigt. Die Relaxationsfunktion (2.15) wird durch den Term $\bar{\eta}_0\delta(t)$ ergänzt, der die theoretische Annahme berücksichtigt, dass zu Beginn der Relaxation im parallelen Dämpfer eine unendlich hohe Spannung existiert, was mithilfe des Dirac-Delta $\delta(t)$ dargestellt wird. Dieser Zustand kann real natürlich nicht erreicht werden. Der 3-Element-Festkörper, auch Poynting-Thomson-Festkörper genannt, entsteht auf gleiche Weise, indem eine Feder hinzugefügt wird. Sie verursacht, dass die Kriechkurve (2.16) zu Beginn eine momentane Elastizität $1/E_0$ aufweist, bevor sie einem Grenzwert entgegengeht. Ebenso entspannt sich der viskoelastische Festkörper nicht mehr zu null, sondern die Relaxationsfunktion (2.17) nähert sich der Endelastizität \bar{E}_∞ an [58, 66].

Die Burgers-Flüssigkeit ist als 4-Element-Modell die erste Kombination, die für den Kriechversuch das Minimum an Verhaltensarten eines Polymers in sich vereint. Durch die Reihenschaltung eines Maxwell- und Kelvin-Voigt-Körpers addieren sich elastische, viskoelastische und viskose Verformung in der Kriechfunktion (2.18). Nach einer Momentanelastizität zu Beginn der Beanspruchung findet ein reversibles Kriechen statt, das bei andauernder Belastung in ein Fließen übergeht. Dies beschreibt sehr gut das Verhalten eines Thermoplasten. Beim Duromer hingegen kann aufgrund der Vernetzung kein Fließen stattfinden, wodurch der letzte Term in Gleichung (2.18) entfällt und sich das Burgers-Modell zum 3-Element-Festkörper reduziert. Die äquivalente Relaxationsfunktion für die 4-Element-Flüssigkeit ist in Gleichung (2.19) angegeben. Es findet lediglich eine Addition zweier Maxwell-Modelle statt. Die drei Verhaltensarten eines Materials zeigen sich bei der Relaxationsfunktion (2.21) hingegen beim 4-Element-Festkörper. Bei dieser Feder-Dämpfer-Kombination relaxiert der Werkstoff nach einer anfangs theoretisch unendlichen hohen Spannung bis zu einer Endelastizität. Die entsprechende Kriechfunktion (2.20) ergibt sich aus der Addition zweier in Reihe geschalteter Kelvin-Voigt-Modelle [19, 54, 66].

Mit den 4-Element-Modellen kann das linear viskoelastische Verhalten zwar qualitativ vollständig beschrieben werden, jedoch müssen für eine quantitative Beschreibung noch weitere Elemente hinzugefügt werden. Da ein Polymer eine Molekülkettenlängenverteilung aufweist und diese verschiedenen Molekülketten zusätzlich über eine große Anzahl intramolekularer Freiheitsgrade verfügen, besitzen Kunststoffe eine Vielzahl an Relaxations- beziehungsweise Retardationszeiten [66, 67]. Durch die Parallelschaltung einer Anzahl n an Maxwell-Modellen entsteht aus dem 4-Element-Festkörper das verallgemeinerte Maxwell-Modell. Auf gleiche Weise wird aus der 4-Element-Flüssigkeit durch die Reihenschaltung einer Anzahl n an Kelvin-Voigt-Modellen das verallgemeinerte Kelvin-Voigt-Modell. In der Kriech- und Relaxationsfunktion, (2.22) und (2.23), spiegelt sich dies in einer Aufsummierung der viskoelastischen Anteile wieder. Je mehr Elemente im Modell enthalten sind, desto genauer kann das viskoelastische Verhalten beschrieben werden. Für eine hinreichend genaue Anpassung werden mindestens sechs Relaxationszeiten beziehungsweise 10-20 Elemente empfohlen [14, 18, 19]. Hierbei sind die Parameter mathematisch-physikalisch definierte Konstanten, die experimentell nicht bestimmt werden können. Das heißt, dass die Kriechfunktion an eine gegebene Kriechkurve approximativ angepasst wird, sodass die Werte für die Parameter unabhängig von thermodynamischen Betrachtungen entstehen [18, 60].

Wird beispielhaft das verallgemeinerte Kelvin-Voigt-Modell betrachtet, so ist zu erkennen, dass die vorangestellte Feder und Dämpfer entscheiden, ob es sich bei dem betrachteten Material um einen Festkörper oder eine Flüssigkeit handelt. Ist vorab eine Feder, ist der Werkstoff ein Festkörper mit festkörperartigem Anfangsverhalten. Im Gegensatz dazu wird mit einem vorangestellten Dämpfer eine Flüssigkeit mit flüssigkeitsartigem Anfangsverhalten beschrieben. Sind Feder und Dämpfer vorhanden, verhält sich das Material wie eine Flüssigkeit mit festkörperartigem Anfangsverhalten. Hingegen wird ein Festkörper mit flüssigkeitsartigem Anfangsverhalten beobachtet, wenn kein Element vorangestellt ist. Ein vernetzter Duomer zeigt in diesem Zusammenhang die viskoelastischen Eigenschaften eines Festkörpers mit festkörperartigem Anfangsverhalten, sodass der Fließterm t/η_∞ aus (2.22) entfällt [18, 25, 66].

Wie bereits die Schaltbilder der Feder-Dämpfer-Modelle zeigen, stehen die Kriech- und Relaxationsfunktionen in ihrer realen und komplexen Form in einer berechenbaren Beziehung zueinander. Im Gegensatz zu dem, was die Gleichungen (2.3) und (2.4) vermuten lassen, liegt aber kein direkter reziproker Zusammenhang vor, vielmehr müssen für die Umrechnung aufwendige Laplace-Transformationen durchgeführt werden [10, 13]. Lediglich in Zustandsbereichen wie dem Glaszustand, in denen sich die Eigenschaften des Werkstoffs nur sehr langsam ändern, kann vereinfacht eine direkte reziproke Beziehung der Messdaten aus dem Kriechversuch und dem Relaxationsversuch angenommen werden [27].

Insgesamt lässt sich zusammenfassen, dass die physikalisch semiempirisch hergeleiteten Funktionen aus den Feder-Dämpfer-Modellen idealisierte Theorien sind, mit denen sich das viskoelastische Verhalten realer Polymere nur bedingt abbilden lässt. Die Modelle können das viskoelastische Verhalten auf Werkstoffebene nicht erklären, helfen aber, die Zusammenhänge zwischen Spannung und Dehnung anschaulich zu beschreiben [14, 15]. Es existieren auch molekulartheoretische Betrachtungsweisen, die auf den intramolekularen Freiheitsgraden und somit den Platzwechselwahrscheinlichkeiten der Moleküle beruhen. Die Molekulartheorie beruht jedoch einerseits auf einem fest definierten, bekannten Aufbau der Moleküle, welcher in der Realität nicht vorliegt, und andererseits sind die erarbeiteten Beziehungen zu komplex für eine praxisnahe technologische Herangehensweise [22]. Eine breite Anwendung hingegen finden die im folgenden Kapitel beschriebenen empirischen Ansätze.

2.2.3 Empirischer Ansatz

Bei der empirischen Herangehensweise findet eine rein phänomenologische Betrachtung des viskoelastischen Verhaltens statt, indem durch die Approximation vorgegebener Funktionen an die gemessenen Kriech- und Relaxationskurven eine rein mathematische Beschreibung dieser durchgeführt wird [8, 22]. Hierfür wurden in der Vergangenheit diverse Potenzgesetze entwickelt, die die gemessenen Kriechkurven gut abbilden. Die Arbeiten von Wieser [68] und Wolfseher [28] liefern hier einen guten Überblick. Als besonders geeignet hat sich die Potenzfunktion von Findley erwiesen.

Entwickelt aus dem 4-Element-Modell (2.18) fasst es den viskoelastischen und viskosen Dehnungsanteil zu einem temperatur-, zeit- und spannungsabhängigen Anteil $\varepsilon_c(t)$ zusammen, wodurch sich für die Gesamtdehnung $\varepsilon_{ges}(t)$ die folgende Abhängigkeit ergibt [20, 54].

$$\varepsilon_{ges}(t) = \varepsilon_0 + \varepsilon_c(t) = \varepsilon_0 + \varepsilon_c^m t^n \quad (2.24)$$

Hierbei ist ε_0 die elastische Anfangsdehnung sowie m und n Freiwerte. Wird die Funktion für die Anpassung einzelner Kriechkurven verwendet, können alle anderen Abhängigkeiten außer der Zeit vernachlässigt und $\varepsilon_c(t)$ als konstanter Wert ε_c angesehen werden. In Bezug auf die Kriechfunktion führt dies zu der folgenden Darstellung [18, 54].

$$J(t) = K_1 + K_2 t^n \quad (2.25)$$

Somit hat der Findley-Ansatz den Vorteil, den Verlauf einer Kriechkurve mit nur drei Parametern ausreichend genau zu beschreiben. Die erste Konstante K_1 kann durch Kurzzeitversuche bestimmt werden. Mittels einer doppeltlogarithmischen Auftragung der Messwerte, die zu einem linearen Verlauf der Kriechkurven führt, können die Konstanten K_2 und n durch eine lineare Regressionsanalyse berechnet werden [8, 65]. Hierbei liegt der Parameter n zwischen null und eins.

In verschiedenen Arbeiten [20, 21, 29] konnte gezeigt werden, dass die Findley-Potenzfunktion sehr gut das Kriechverhalten von festen unverstärkten und verstärkten Kunststoffen abbildet. Die Approximation des Potenzansatzes auf eine begrenzte Messdauer und eine anschließende Extrapolation der Kriechkurve führt zu einer befriedigenden Vorhersage der Langzeitversuche.

2.3 Zeit-Temperatur-Superposition

Neben der Extrapolation einer approximierten Funktion besteht eine weitere Möglichkeit zur Vorhersage des viskoelastischen Verhaltens über einen langen, die Messzeit überragenden Zeitraum in der sogenannten Zeit-Temperatur-Superposition (engl.: Time-Temperature-Superposition (TTS)). Das TTS-Prinzip beruht darauf, dass eine Erhöhung der Temperatur zu einer Verkürzung der Retardations- und Relaxationszeiten führt, das Material kriecht beziehungsweise relaxiert schneller [49]. Dies ist der Fall, da bei erhöhten Temperaturen das freie Volumen größer wird und sich so die Moleküle einfacher bewegen können. Dennoch findet bei allen Temperaturen immer die gleiche Folge von molekularen Bewegungsprozessen statt, sodass eine direkte Abhängigkeit zwischen der Temperatur und dem zeitlichen Verlauf des Kriechprozesses besteht. Das heißt, dass durch eine Veränderung der Temperatur die Messergebnisse für die Kriechnachgiebigkeit nicht verändert werden, die Kriechkurve wird lediglich geweitet oder gestaucht [15, 52, 65]. Diese Beziehung kann mathematisch wie folgt ausgedrückt werden.

$$J(T, t) = J(T_{ref}, \xi) \quad (2.26)$$

$$E(T, t) = E(T_{ref}, \xi) \quad (2.27)$$

$$\xi = t/a_T(T) \quad (2.28)$$

Hierbei ist ξ die reduzierte Zeit, die bei der Referenztemperatur T_{ref} benötigt wird, um den gleichen Kriechnachgiebigkeitswert zu erlangen, der bei der Temperatur T zum Zeitpunkt t erreicht wird. Die reale und reduzierte Zeit sind über den Verschiebungsfaktor a_T miteinander verbunden, der die einzige temperaturabhängige Größe darstellt und eine materialspezifische Eigenschaft ist [14, 18, 20].

Bei einer doppeltlogarithmischen Auftragung der Messwerte entspricht eine Temperaturerhöhung oder -erniedrigung einer horizontalen Verschiebung der Kurve auf der Zeitachse zu kürzeren oder längeren Zeiten. Werden nun zum Beispiel kurzzeitige Kriechkurven bei verschiedenen Temperaturen ermittelt, können diese mithilfe des TTS-Prinzips durch eine horizontale Verschiebung auf der logarithmierten Zeitachse

zu einer sogenannten Masterkurve superponiert werden (siehe Abbildung 2.7). Die Referenztemperatur kann hierbei frei gewählt werden. Wird die Betriebstemperatur des Werkstoffs als Referenztemperatur gewählt und weitere Prüfungen möglichst weit oberhalb dieser Temperatur durchgeführt, so kann durch das TTS-Prinzip die Prüfzeit von Minuten auf Jahre extrapoliert werden [13, 51]. An dieser Stelle gilt, je länger die Messzeit der ursprünglichen Kriechkurven, desto exakter kann die Masterkurve superponiert werden, da der Überlappungsbereich der einzelnen Kurven größer wird [60].

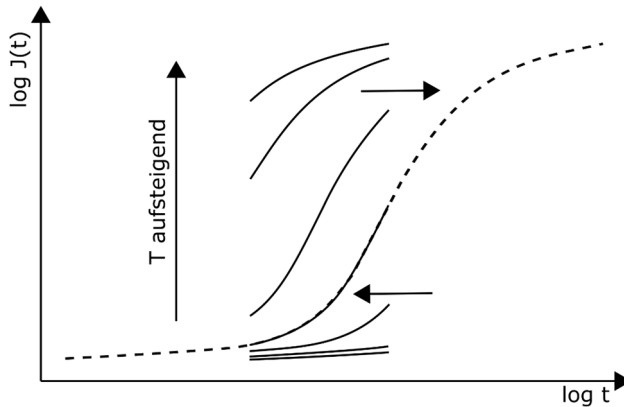


Abbildung 2.7: Horizontale Verschiebung der Kriechkurven bei verschiedenen Temperaturen zu einer Masterkurve

Entsteht bei der Superposition eine glatte Masterkurve gilt das Material als thermorheologisch einfach und die Extrapolation darf durchgeführt werden [10, 14, 18]. Das Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip ist über einen weiten Temperaturbereich gültig. Es ist jedoch zu beachten, dass die Verschiebung und somit auch die Temperaturabhängigkeit in Übergangszonen wie dem Glasübergangsbereich und dem Schmelzbereich größer ist als in stabilen Phasen wie dem Glaszustand. Dementsprechend muss die Superposition für diese Zustandsbereiche getrennt betrachtet werden [14, 60]. Laut kinetischen Theorien ist das TTS-Prinzip lediglich oberhalb der Glasübergangstemperatur gültig, konnte aber auch schon in vielen Fällen erfolgreich für den Glas-

2 Theoretische Grundlagen

zustand angewendet werden, wobei keine Definition für eine untere Temperaturgrenze existiert. Da im Glaszustand die Beweglichkeit der Moleküle sehr eingeschränkt ist, ist die Zeit- und Temperaturabhängigkeit der viskoelastischen Prozesse sehr gering, was aufgrund geringer Steigungsänderungen der doppeltlogarithmischen Kriechkurven zu einer verringerten horizontalen Verschiebung führt. So besteht die Gefahr, dass die Zeit-Temperatur-Verschiebung von anderen Effekten überlagert wird, sodass die thermorheologische Einfachheit des Materials nicht mehr gegeben ist. Erkennbar wird dies, wenn sich die einzelnen Kriechkurven beim Bilden der Masterkurve nicht mehr vollständig überdecken. In diesem Fall eines thermorheologisch komplexen Materials ist eine zusätzliche vertikale Verschiebung notwendig [10, 19, 27].

Das TTS-Prinzip stellt eine rein empirische Gesetzmäßigkeit dar, für die bisher noch keine ausreichende physikalische Begründung vorliegt, die die Validität des Konzeptes erklärt. Aus diesem Grund ist es nicht möglich, vorherzusagen, ob das TTS-Prinzip für ein bestimmtes Material im vorgesehenen Temperaturbereich angewendet werden kann, sondern es muss für jedes Material separat experimentell geprüft werden, was einen hohen Prüfaufwand nach sich zieht [22, 25].

Indem ein Modell gefunden wird, das die Abhängigkeit des Verschiebungsfaktors von der Temperatur beschreibt, kann durch eine entsprechende Interpolation und mithilfe von Gleichungen (2.26) bis (2.28) eine Masterkurve für jede beliebige Temperatur im gemessenen Temperaturbereich erstellt werden. So kann mit nur einer TTS-Messung das viskoelastische Verhalten für einen weiten Temperaturbereich und lange Zeiten vorhergesagt werden [55]. Hierfür stehen verschiedene Ansätze zur Verfügung, von denen die zwei Bedeutendsten im Folgenden beschrieben werden sollen.

2.3.1 WLF-Gleichung

Williams, Landel und Ferry haben eine allgemeingültige empirische Gleichung für die Temperaturabhängigkeit des Verschiebungsfaktors bei amorphen Polymeren und anderen unterkühlten glasbildenden Flüssigkeiten entwickelt, die sogenannte

WLF-Gleichung. Der empirische Zusammenhang beruht darauf, dass die Temperaturabhängigkeit der Viskosität eines Werkstoffs hauptsächlich aus den Veränderungen im freien Volumen hervorgeht [26]. Wird der freie Volumenbruch $f = v_f/v$ eingeführt, der das Verhältnis zwischen freiem Volumen v_f und dem spezifischen Volumen v angibt, kann die Abhängigkeit des Verschiebungsfaktors vom freien Volumen wie folgt beschrieben werden, wobei f_g dem freien Volumenbruch bei der Glasübergangstemperatur entspricht.

$$\log a_T = \left(\frac{1}{2,303} \right) \left(\frac{1}{f} - \frac{1}{f_g} \right) \quad (2.29)$$

Die Abhängigkeit des freien Volumens von der Temperatur oberhalb von T_g kann physikalisch über den thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_2 angegeben werden, sodass sich mit einer Substitution von $f = f_g + \alpha_2(T - T_g)$ in Gleichung (2.29) die folgende Darstellung der WLF-Gleichung ergibt [15].

$$\log a_T = \frac{-\left(\frac{1}{2,303 f_g} \right) (T - T_g)}{\frac{f_g}{\alpha_2} + T - T_g} \quad (2.30)$$

Somit zeigt sich, dass der Verschiebungsfaktor lediglich von den drei materialspezifischen Parametern T_g , f_g und α_2 abhängig ist. Werden diese Parameter zu den Konstanten C_1 und C_2 zusammengefasst und anstatt T_g eine freie Referenztemperatur T_{ref} gewählt, wird die allgemeine Form der WLF-Gleichung erhalten [26].

$$\log a_T = \frac{-C_1(T - T_{ref})}{C_2 + T - T_{ref}} \quad (2.31)$$

Williams, Landel und Ferry haben gezeigt, dass die Konstanten der Gleichung (2.31) für viele Polymere bei $C_1=17,44$ und $C_2=51,6$ liegen, wenn als Referenztemperatur

2 Theoretische Grundlagen

die Glasübergangstemperatur gewählt wird. Bei einer weiteren willkürlich gewählten Referenztemperatur T_s , die für alle Systeme identisch bestimmt wurde und ungefähr 50 K oberhalb von T_g liegt, haben die Konstanten die Werte $C_1=8,86$ und $C_2=101,6$. Hierbei ist der Zusammenhang bei gewählter Referenztemperatur T_g weniger präzise, da die Glasübergangstemperatur selbst und Messdaten nahe dieser nur schwer erfasst werden können und somit eine Verschiebung ausgehend von diesem Punkt zu erheblichen Abweichungen führen kann [25, 26]. Oft hat sich aber auch gezeigt, dass die Konstanten nicht allgemeingültig sind und für einige Polymere entsprechend angepasst werden müssen [52, 65].

Die Gleichung (2.31) weist bei der Temperatur $T_\infty=T_{\text{ref}}-C_2$ eine Singularität auf, die sich näherungsweise 50 K unterhalb von T_g befindet, was darauf zurückzuführen ist, dass bei dieser Temperatur keine thermodynamischen Änderungen mehr vorliegen. Thermodynamische Theorien besagen, dass im Gleichgewichtszustand die konformative Entropie der Makromoleküle bei T_∞ den Wert null annimmt, lange bevor der absolute Nullpunkt erreicht wird [19, 55]. Mithilfe dieser Gesetzmäßigkeit, die zeigt, dass die WLF-Gleichung unabhängig von der gewählten Referenztemperatur ist, können die Konstanten jeder frei gewählten Referenztemperatur T_1 in die Konstanten einer anderen Referenztemperatur T_2 umgerechnet werden [10, 60]. So kann auch überprüft werden, inwiefern die frei gewählten Parameter der allgemein gültigen WLF-Gleichung bei $T_{\text{ref}}=T_g$ entsprechen.

$$C_2^{-1} = C_2^{-2} + T_1 - T_2 \quad (2.32)$$

$$C_1^{-1} = \frac{C_1^{-2} C_2^{-2}}{C_2^{-2} + T_1 - T_2} \quad (2.33)$$

Die WLF-Gleichung ist im Bereich T_g+100 K gültig, da in diesem Temperaturbereich das Material als unterkühlte Flüssigkeit angesehen werden kann. Wird Gleichung (2.30) betrachtet, wird deutlich, dass der Verschiebungsfaktor am T_g ebenso eine Diskontinuität aufweist wie der thermische Ausdehnungskoeffizient und somit das freie Volumen. Das führt dazu, dass unterhalb der Glasübergangstemperatur der

Verschiebungsfaktor weniger schnell ansteigt, als durch die WLF-Gleichung vorhergesagt wird [26, 27]. Dennoch wurde die WLF-Gleichung auch schon erfolgreich unterhalb von T_g angewendet [14, 22]. Da dies aber keinen physikalischen Hintergrund hat, sollte die Anwendbarkeit unterhalb von T_g für jedes Material individuell geprüft werden.

2.3.2 Arrhenius-Gleichung

Die Temperaturabhängigkeit des Verschiebungsfaktors kann gleichermaßen über einen Arrhenius-Ansatz beschrieben werden. Die Arrhenius-Gleichung stammt aus der Reaktionskinetik und kann zur Beschreibung des TTS-Prinzips angewendet werden, da es sich beim viskoelastischen Verhalten ebenfalls um einen thermisch aktivierten molekularen Bewegungsprozess handelt [15, 22]. Für den Verschiebungsfaktor ergibt sich die Arrhenius-Gleichung wie folgt,

$$\log a_T = \left(\frac{\Delta H}{2,303 R} \right) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \quad (2.34)$$

Wobei ΔH eine über den gewählten Temperaturbereich konstante Aktivierungsenergie und R die universelle Gaskonstante darstellen. Der der Temperatur vorangestellte Term kann somit zu einer Konstante k zusammengefasst werden [18, 49]. Im Gegensatz zur WLF-Gleichung wird die Arrhenius-Gleichung hauptsächlich angewendet, um die Temperaturabhängigkeit unterhalb von T_g zu beschreiben, da hier der Verschiebungsfaktor meist einen linearen Verlauf zeigt [18, 27]. Jedoch wurde die Arrhenius-Gleichung auch schon erfolgreich oberhalb von T_g angewendet [22].

3 Material- und Methodenauswahl

In dieser Arbeit wird das viskoelastische Verhalten von Duromeren und Faserverbunden untersucht, um den Einfluss von Faser und Matrix auf diese Materialeigenschaft zu eruieren. Werden die viskoelastischen Eigenschaften des Harzsystems isoliert betrachtet, werden Abhängigkeiten von Kennwerten wie der Glasübergangstemperatur und dem Modul aufgezeigt, ohne Einflüsse durch zum Beispiel den Faservolumengehalt oder die Faser-Matrix-Haftung berücksichtigen zu müssen. Das viskoelastische Verhalten der Verstärkungsfasern wird nicht separat untersucht, da diese im Vergleich zur Matrix eine sehr hohe Steifigkeit aufweisen und somit deren Viskoelastizität als vernachlässigbar klein eingestuft wird [8, 22]. So liegt der E-Modul von hochfesten Kohlenstofffasern mit ca. 250 GPa und von Glasfasern mit ca. 70 GPa [44] gegenüber gängigen Duromeren mit ca. 3 GPa [21] um ein Vielfaches höher und ist im Prüf- bzw. Einsatzbereich quasi konstant. Für die thermomechanische und viskoelastische Materialcharakterisierung werden verschiedene Prüfmethoden und entsprechende Normen betrachtet und für die Anforderungen in dieser Arbeit angepasst.

3.1 Materialauswahl

Für die Untersuchungen werden drei Epoxidharzsysteme mit Aminhärter der Firma Huntsman Advanced Materials eingesetzt. Sie unterscheiden sich in der Glasübergangstemperatur T_g und dem Biegemodul, sodass die Abhängigkeit der viskoelastischen Eigenschaften von diesen Werkstoffkennwerten analysiert werden kann. Die Bezeichnung der Harzsysteme und deren Kennwerte laut Datenblatt sind in Tabelle 3.1 angegeben.

Tabelle 3.1: Ausgewählte Harzsysteme

Harzsystem	T_g in °C	Biegemodul in MPa
Araldite LY 1568 / Aradur 3489 [69]	78-82	2910-3010
Araldite LY 1564 / Aradur 3474 [70]	115-120	2750-2900
Araldite LY 556 / XB 3473 [71]	175-185	2700-2900

3 Material- und Methodenauswahl

Als Verstärkungsfasern werden Kohlenstofffasern eingesetzt, da aufgrund ihrer äußerst hohen Steifigkeit angenommen werden kann, dass ihre Viskoelastizität vernachlässigbar ist [50]. Zur Herstellung der unidirektionalen Faserverbundproben werden Kohlenstofffaserrovings auf Spulen der Firma Toho Tenax Europe GmbH mit der Bezeichnung Kohleroving Tenax HTS40 F13 12K 800tex verwendet [72]. Wie der Bezeichnung zu entnehmen ist, besteht der Roving aus 12.000 hochfesten Kohlenstofffilamenten, die mit der Schlichte F13 bezogen sind, und weist eine Garnfeinheit von 800 g/km auf. Bei einem Filamentdurchmesser von 7 μm haben die Kohlenstofffasern eine Dichte von 1,77 g/cm³, eine Zugfestigkeit von 4300 MPa, einen E-Modul von 240 GPa und eine Bruchdehnung von 1,8 %.

Hierbei stehen sowohl Kohlenstofffasern mit der Schlichte F13 als auch ohne Schlichte zur Verfügung, um beurteilen zu können, inwieweit die Faser-Matrix-Haftung einen Einfluss auf das viskoelastische Verhalten des Faserverbunds hat. Die Fertigung der Proben aus kohlenstofffaserverstärktem Kunststoff erfolgt mit dem Harzsystem LY 1564, welches das Hauptsystem in dieser Arbeit darstellt. Es wird davon ausgegangen, dass die anderen beiden Harzsysteme in Bezug auf die anzuwendenden Methoden vergleichbares Verhalten zeigen und somit das Harzsystem mit mittlerem T_g als Referenz für die Untersuchungen dienen kann.

3.2 Verwendete Charakterisierungsmethoden

Im Nachfolgenden werden die Charakterisierungsmethoden beschrieben, die für die thermomechanische und viskoelastische Materialcharakterisierung sowie für den Nachweis der Probenqualität verwendet werden.

3.2.1 Bestimmung des Faservolumengehalts

Der Faservolumengehalt φ ist das Verhältnis des Volumens der Fasern zum Gesamtvolumen der Faserverbundprobe. Zur Bestimmung des Faservolumengehalts stehen mehrere Methoden zur Verfügung. Über den Querschnitt einer unidirektionalen Faserverbundprobe kann mithilfe der optischen Mikroskopie und einer Bildauswertung der Faservolumengehalt über die Fläche der Filamente bestimmt werden. Anhand dieser Methode wird der Faservolumengehalt aufgrund der Auflösung des Mikroskops sehr lokal untersucht, wodurch Abweichungen zum globalen Faservolumengehalt entstehen [73]. Daher wird diese Methode in der vorliegenden Arbeit nicht verwendet. Wenn das Volumen der eingebrachten Fasern bekannt ist, kann der Faservolumengehalt über die Dicke der Probe mit der folgenden Formel eruiert werden.

$$\varphi = \frac{LZ \cdot W_A}{\rho_F \cdot h} \quad (3.1)$$

Hierbei ist LZ die eingebrachte Lagenanzahl des Textils mit dem Flächengewicht W_A im Laminat, ρ_F die Dichte der Faser und h die Dicke der Probe. Diese sehr einfach umzusetzende Methode zeigt in der Dissertation von Abliz [73] sehr gute Übereinstimmungen mit der chemischen Bestimmung des Faservolumengehalts nach der Norm „DIN EN 2564:1998 Luft- und Raumfahrt – Kohlenstofffaser-Lamine – Bestimmung der Faser-, Harz- und Porenanteile“ [74], sodass in dieser Arbeit auf eine aufwendige chemische Bestimmung des Faservolumengehalts verzichtet wird.

In der seit Dezember 2019 geltenden Norm „DIN 16459 Bestimmung des Faservolumengehaltes (FVG) von faserverstärkten Kunststoffen mittels thermogravimetrischer

Analyse (TGA)“ [75] wird durch eine Pyrolyse der Matrix das Gewicht der Fasern m_F in der Probe ermittelt. Der Faservolumengehalt berechnet sich demnach wie folgt:

$$\varphi = \frac{m_F}{m_P} \cdot \frac{\rho_P}{\rho_F} \quad (3.2)$$

Hierbei entspricht m_P dem Gewicht der Probe, ρ_P der Dichte der Probe und ρ_F der Dichte der Fasern. Dementsprechend muss für den Einsatz dieser Methode zusätzlich die Dichte der Faserverbundprobe mit der Norm „DIN EN ISO 1183-1: Kunststoffe – Verfahren zur Bestimmung der Dichte von nicht verschäumten Kunststoffen – Teil 1: Eintauchverfahren, Verfahren mit Flüssigkeitspyknometer und Titrationsverfahren“ [76] nach dem Eintauchverfahren bestimmt werden. In dieser Arbeit wird die Bestimmung des Faservolumengehalts über die Dickenmessung und die TGA durchgeführt und verglichen.

3.2.2 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Mithilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie (engl.: Differential Scanning Calorimetry (DSC)) wird die für physikalische und chemische Umwandlungen notwendige oder freiwerdende Wärmemenge ermittelt. Zeitgleich ändert sich die Enthalpie H des Materials, wobei eine Erhöhung der Enthalpie um ΔH einem endothermen Vorgang (Glasübergang, Schmelzen) und eine Erniedrigung einem exothermen Vorgang (Kristallisation, Aushärtung) entspricht. Diese Vorgänge sind schematisch in Abbildung 3.1 dargestellt [59].

Bei der dynamischen Differenzkalorimetrie wird in einem Ofen die Wärmestromdifferenz zwischen einer Probe und einer Referenzprobe gemessen, während eine Temperaturänderung stattfindet. Hierbei befindet sich die Probe in einem Tiegel und die Referenzprobe entspricht einem leeren Tiegel [77]. Die exotherme oder endotherme Änderung des Wärmestroms kann darauf gegen die Temperatur oder Zeit aufgetragen werden. Abweichungen von einer Basislinie, bei der die Wärmestromänderung bei null liegt, weisen auf Umwandlungsprozesse hin.

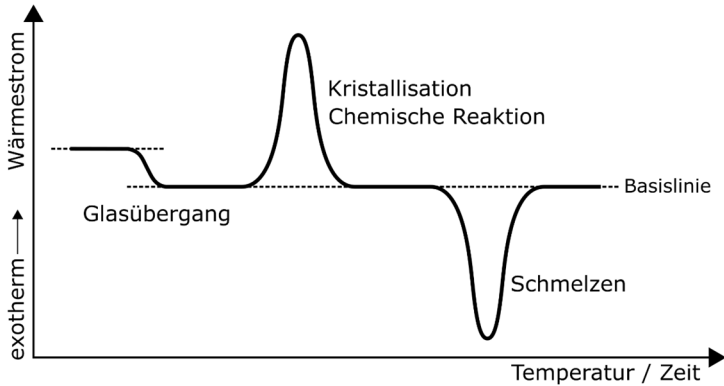


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung einer DSC-Kurve mit möglichen Umwandlungsvorgängen

Der massenspezifische Wärmestrom \dot{Q}/m , die auf die Masse m normierte Wärmemenge Q pro Zeiteinheit, ist direkt proportional zur spezifischen Wärmekapazität c_p mit der Heizrate v als Proportionalitätsfaktor. Die Enthalpieänderung ΔH wiederum ist durch eine Integration der spezifischen Wärmekapazität über die Temperatur definiert [59].

$$\frac{\dot{Q}}{m} = v c_p \quad (3.3)$$

$$\Delta H = \int c_p dT \quad (3.4)$$

Der Glasübergang eines Polymers ist sowohl im Verlauf des Wärmestroms als auch der spezifischen Wärmekapazität eine endotherme Stufe. Er wird über die Glasübergangstemperatur T_g charakterisiert, die über die halbe Höhe oder den Wendepunkt der Stufe ermittelt wird. Hierfür werden geeignete Grenzen für die Kontakttemperaturen vor und nach dem Glasübergang gewählt. Von diesen Punkten und dem Wendepunkt der Stufe werden darauf Tangenten gezogen, deren Schnittpunkte die Änderung der spezifischen Wärmekapazität darstellen und von denen die halbe Höhe gebildet wird.

Somit ist die Auswertung stark von den gewählten Kontakttemperaturen abhängig [78].

Eine steigende Heizrate vergrößert die Stufe des Glasübergangs und verschiebt die Glasübergangstemperatur zu höheren Temperaturen. Um eine eventuelle Vorgeschichte der Proben aus der Messung zu eliminieren, wird vor der eigentlichen Messung ein 1. Aufheizvorgang und ein Abkühlvorgang mit einer definierten Kühlrate gefahren, ein sogenannter Heat-Cool-Heat-Vorgang. Ebenso kann mit der DSC überprüft werden, ob ein Duomer vollständig ausgehärtet ist. Beim Aufheizen würde sich eine Restenthalpie der Reaktion in einem exothermen Peak zeigen. Schlecht ausgeprägte Glasübergänge oder solche, die durch eine Restreaktion überdeckt werden, können mithilfe einer temperaturmodulierten DSC deutlich gemacht werden, indem reversible und irreversible Umwandlungsvorgänge getrennt voneinander dargestellt werden. Bei der temperaturmodulierten DSC findet ein periodisches Aufheizen der Probe statt [59].

3.2.3 Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)

Bei der dynamisch-mechanischen Analyse (DMA) wird eine Probe mit einer sinusförmigen dynamischen Belastung beansprucht. Die mechanische Beanspruchung kann hierbei durch den Einsatz entsprechender Klemmen auf verschiedene Arten wie Zug, Druck oder Biegung erfolgen. Als Messgrößen werden die Amplitudenhöhe und die Phasenverschiebung zwischen dem Eingangssignal und dem Antwortsignal verglichen. Bei viskoelastischen Werkstoffen kann der Phasenwinkel δ zwischen 0° und 90° liegen. Aus dem Quotienten der Spannungs- und Verformungsamplitude wird der komplexe Modul E^* bestimmt, der die Steifigkeit des Materials kennzeichnet. Der frequenz- und temperaturabhängige komplexe Modul E^* teilt sich in den Realteil Speichermodul E' und den Imaginärteil Verlustmodul E'' auf. Hierbei entsprechen der Speichermodul der gespeicherten Energie und der Verlustmodul der dissipierten Energie. Sie spiegeln somit die elastischen und viskosen Eigenschaften des Materials wieder. Der Verlustfaktor $\tan \delta$ beschreibt das Verhältnis zwischen Verlust- und Speichermodul [59, 79].

$$E^* = E' + iE'' \quad (3.5)$$

$$\tan\delta = \frac{E''}{E'} \quad (3.6)$$

Neben der Ermittlung weiterer Kennwerte wird die DMA hauptsächlich zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur eingesetzt, da sie für die Charakterisierung dieser Materialeigenschaft eine höhere Sensibilität und Wiederholungsgenauigkeit als die DSC aufweist. Jedoch ist bei diesem Messverfahren die Position des T_g nicht nur von der Heizrate sondern auch von der Frequenz abhängig [59]. Diese Unterschiede in der Messmethode führen dazu, dass der in der DSC und DMA ermittelte T_g um einige Grad Celsius differiert. Wird der temperaturabhängige Verlauf der Moduli während dem Fahren einer Temperaturrampe beobachtet, so erfährt der Speichermodul auf Höhe des T_g einen starken Abfall und der Verlustmodul ein Maximum. In Abbildung 3.2 ist beispielhaft der Verlauf des Speicher- und Verlustmoduls sowie des Verlustfaktors für die DMA-Messung eines Duromers dargestellt.

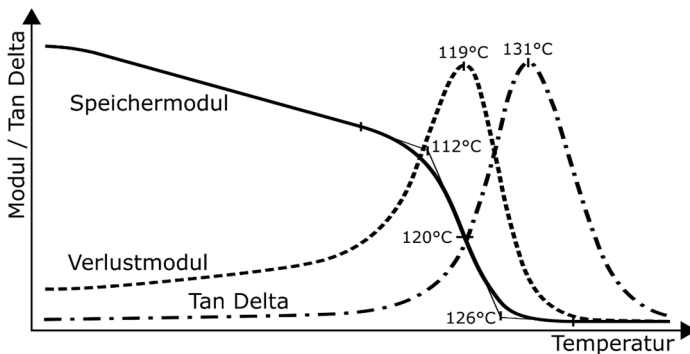


Abbildung 3.2: Beispiel einer ausgewerteten DMA-Kurve (LY 1564)

Zur Auswertung der Glasübergangstemperatur stehen mehrere Methoden zur Verfügung. Zum einen kann der Wendepunkt des Speichermoduls als auch das Maximum des Verlustmoduls zur Kennzeichnung der Glasübergangstemperatur verwendet werden. Diese beiden Methoden führen fast exakt zum gleichen Wert. Zum anderen wird

das Maximum des Verlustfaktors zur Bestimmung des T_g herangezogen. Das Ergebnis liegt hierbei mit ca. 10 °C jedoch wesentlich höher als bei den anderen beiden Methoden. Zusätzlich kann über den Einsatz der Tangentenmethode beim Speichermodul der Beginn des Glasübergangs festgelegt werden, welcher in manchen Fällen auch als Glasübergangstemperatur definiert wird. Die Auswertung ist hierbei überdies stark von den gewählten Grenzen der Kontakttemperaturen abhängig [59]. Die mithilfe der erläuterten Methoden ausgewerteten Glasübergangstemperaturen sind ebenfalls in Abbildung 3.2 zu sehen.

In der vorliegenden Arbeit werden sowohl die DSC als auch die DMA zur T_g -Bestimmung verwendet. Ein Vergleich der beiden Methoden wird ausführlich in Kapitel 5.2 diskutiert.

3.2.4 Kriechversuch

Das viskoelastische Verhalten von Werkstoffen kann sowohl im Relaxationsversuch als auch im Kriechversuch ermittelt werden. Messtechnisch kann der Kriechversuch einfacher umgesetzt werden, da für eine konstante Spannung in der Probe lediglich eine konstante Last aufgebracht werden muss und die Dehnung über die Zeit beobachtet werden kann. Beim Relaxationsversuch hingegen muss, um eine konstante Dehnung zu erhalten, die aufgebrachte Spannung kontinuierlich angepasst werden, was einen Regelungskreis erfordert [22, 80]. Dementsprechend wird in dieser Arbeit der Kriechversuch verwendet.

Hierbei erfolgt die Belastung der Probe in Form eines Dreipunktbiegeversuchs (siehe Abbildung 3.3), da bei diesem Versuch die Probe nicht fest eingespannt wird. So kann ein Rutschen zwischen der Probe und der Einspannung oder ein Kriechen der Klemmen, die das Ergebnis der Probendehnung verfälschen, ausgeschlossen werden [55]. Beim Dreipunktbiegeversuch liegt die Probe frei auf den Auflagern auf, wodurch die gesamte gemessene Durchbiegung durch die Materialprobe verursacht wird. In der Norm „DIN EN ISO 899-2:2003 Bestimmung des Kriechverhaltens Teil 2: Zeitstand-Biegeversuch bei Dreipunkt-Belastung“ wird der Dreipunktbiegeversuch als geeignete Methode zur Bestimmung des Kriechverhaltens von ungefüllten und gefüllten

Kunststoffen beschrieben [9], da in diesem Fall auch bei sehr steifen Proben noch eine ausreichend aussagekräftige Auslenkung erreicht wird [10]. Darüber hinaus kann mithilfe der Dreipunktbiegung bei Faserverbundproben der Einfluss der Faser-Matrix-Haftung auf die Kriechneigung beobachtet werden. Da beim Biegeversuch keine reine einachsige Beanspruchung vorliegt, erfolgt ein Teil der Durchbiegung durch Scherbeanspruchung. Es kommt zu einer Schubverformung, die besonders bei unidirektionalen Faserverbundproben durch Abgleiten der Fasern an der Matrix auftritt und deren Anteil größer wird, je kleiner das Verhältnis zwischen Auflagerweite und Probenstärke ist [80, 81].

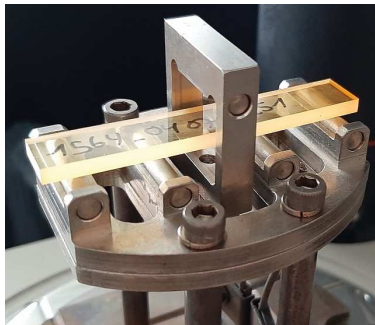


Abbildung 3.3: Dreipunktbiegeklammer der DMA 2980

Mit dem DMA-Gerät 2980 der Firma TA Instruments können nicht nur, wie in Kapitel 3.2.3 beschrieben, dynamische Prüfungen durchgeführt werden. Das Gerät bietet auch jeweils eine Methode für Kriechen als Einzelversuch oder für die Zeit-Temperatur-Superposition mit der Dreipunktbiegeklammer an, die in Abbildung 3.3 dargestellt ist. Die DMA ermöglicht als hochpräzises Messgerät eine sehr empfindliche Auflösung der Spannung (0,001 N) und Dehnung (0,5 μm) mit einer hohen Messgenauigkeit von $\pm 1\%$, wodurch Kriechkurven mit geringer Deformation und Kraftaufbringung gemessen werden können, um lineare Viskoelastizität während des Versuchs zu gewährleisten. Mit dem Ofen können die Temperaturen mit einer Reproduzierbarkeit von $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einer isothermen Stabilität von $\pm 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ sehr genau gehalten

ten werden und aufgrund der vergleichbar kleinen Abmessungen nimmt die eingespannte Probe diese auch schnell an [82]. Als Basistemperatur für alle Kriechversuche wird 40 °C gewählt, da diese Temperatur auch ohne aktive Kühlung exakt von dem Gerät gehalten werden kann.

3.2.5 Dreipunktbiegeversuch

Da die Kriechneigung im Dreipunktbiegeversuch gemessen wird, werden auch die mechanischen Eigenschaften der Materialien, insbesondere der Elastizitätsmodul mithilfe der Dreipunktbiegung bestimmt, damit eine direkte Vergleichbarkeit ohne den Einfluss von Geometriefaktoren und Belastungsrichtungen gegeben ist. Aus demselben Grund werden die identischen Probenabmessungen für alle Biegeversuche gewählt. Die Durchführung der Dreipunktbiegeversuche erfolgt, wie sie in den Normen „DIN EN ISO 178:2008 Kunststoffe – Bestimmung der Biegeeigenschaften“ [83] und „DIN EN ISO 14125:1998 Faserverstärkte Kunststoffe – Bestimmung der Biegeeigenschaften“ [81] vorgeschrieben ist. Die Probenabmessungen und daraus folgend auch der Auflagerabstand werden so gewählt, dass die Vorgaben sowohl aus den Normen als auch die des DMA-Geräts möglichst eingehalten werden (siehe Kapitel 4). Beim Dreipunktbiegeversuch berechnet sich die Spannung σ wie folgt.

$$\sigma = \frac{3 F L}{2 b h^2} \quad (3.7)$$

Hierbei entspricht F der aufgebrachten Kraft, L dem Auflagerabstand sowie b der Breite und h der Dicke der Probe. Analog dazu ergibt sich die Dehnung ε im Dreipunktbiegeversuch wie folgt, wobei s die Durchbiegung der Probe darstellt.

$$\varepsilon = \frac{6 s h}{L^2} \quad (3.8)$$

Der Biegemodul ist durch den Quotienten aus Biegespannung und Biegedehnung gekennzeichnet und wird im Dehnungsbereich von 0,0005-0,0025 ausgewertet [83].

3.2.6 Fibre-Push-Out-Test

Der Fibre-Push-Out-Test stellt eine Methode zur direkten Messung der Faser-Matrix-Haftung dar. Sie bietet gegenüber anderen Verfahren wie dem Single-Fibre-Pull-Out-Test den Vorteil, dass die Proben nicht unter künstlichen Bedingungen hergestellt, sondern aus dem realen Faserverbund entnommen werden können [50]. So ist eine unmittelbare Korrelation mit anderen Charakterisierungen des Faserverbunds möglich.

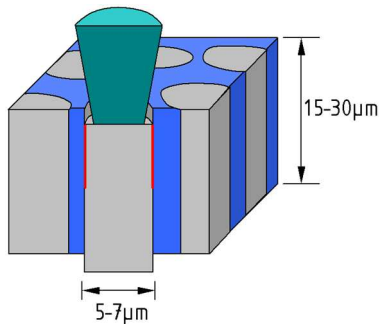


Abbildung 3.4: Fibre-Push-Out-Prinzip (mit Genehmigung von BAM 5.3)

Für den Test wird die Faserverbundprobe eingebettet und Scheiben quer zur Faser- richtung abgetrennt, die dann auf eine planparallele Dicke von 15-30 µm geschliffen und beidseitig poliert werden. Ein an der Bundesanstalt für Materialforschung und - prüfung (BAM) entwickeltes Indentierungsgerät misst die Kraft, die benötigt wird, um mit einem Indenter der Form eines Kreiskegelstumpfes ein einzelnes Filament aus dem Verbund zu drücken (Abbildung 3.4). Zu diesem Zweck befindet sich die Probe auf einem feinen Lochblech und die Filamente werden mit 0,2 µm/s herausgedrückt. Die Faser-Matrix-Haftung wird über eine Scherfestigkeit definiert, die über die Ma- ximalkraft pro Mantelfläche der einzelnen Faser berechnet wird [84].

4 Probenherstellung

Um eine einheitliche Probengröße festlegen zu können, die für alle in dieser Arbeit durchgeführten Prüfungen verwendet werden kann, werden die bevorzugten Probenabmessungen für den Dreipunktbiegeversuch aus den Normen mit den gerätespezifischen Vorgaben der DMA in Tabelle 4.1 verglichen [81, 82, 83].

Tabelle 4.1: Bevorzugte Probenabmessungen für den Dreipunktbiegeversuch

Norm	Material	Länge l	Breite b	Dicke h	Auflagerabstand L
178	Duromer	80 mm	10 mm	4 mm	64 mm
14125	CFK	100 mm	15 mm	2 mm	80 mm
DMA	Divers	60 mm	5-15 mm	<7 mm	50 mm

Es ist festzustellen, dass die Vorgaben für die Probenabmessungen sehr unterschiedlich ausfallen. In DIN 178 ist angegeben, dass, wenn den bevorzugten Probenabmessungen nicht entsprochen werden kann, der Auflagerabstand das 16-fache und die Probenlänge das 20-fache der Probendicke betragen soll. Aus diesen Vorgaben ergibt sich für den festen Auflagerabstand der DMA von 50 mm die Probendicke 3 mm und die Probenlänge 60 mm. Ist die Probendicke ≤ 3 mm sieht die Norm eine Probenbreite von 25 mm, bei $h > 3$ mm eine Breite von 10 mm vor. Da in der DMA eine Breite von 25 mm nicht geprüft werden kann, wird die Breite auf 10 mm festgelegt.

Zur Vermeidung von Delamination durch Scherung wird bei Faserverbunden, insbesondere bei CFK, normalerweise ein größerer Auflagerabstand und Probenlänge gewählt. Dies kann im vorliegenden Fall vernachlässigt werden, da bei sämtlichen Messungen die Belastungen sehr gering sind und es zu keinen Schädigungen im Material kommt. Beim Kriechversuch soll die auftretende Scherung sogar eine Aussage über den Einfluss der Faser-Matrix-Haftung auf die Kriechneigung zulassen. Durch die unterschiedlichen Biegeradien der Fasern an der Ober- und Unterseite der Probe kommt es zu einer Relativbewegung der Fasern untereinander, dem sogenannten Bucheffekt. Wenn diese Scherung während des Kriechens nicht nur durch die Kriechneigung der Matrix, sondern auch durch die Faser-Matrix-Haftung beeinflusst wird,

sollte die Höhe der Kriechnachgiebigkeit der Faserverbundprobe mit veränderter Faser-Matrix-Haftung variieren.

Aus der Summe der vorhergehenden Überlegungen ergeben sich für den finalen Probekörper die Abmessungen 60x10x3 mm. Dieser Probekörper wird ebenso für die dynamisch-mechanische Analyse verwendet. In den folgenden Kapiteln wird die Herstellung der Harz- und der Faserverbundproben erläutert und ein Nachweis zu deren reproduzierbar hohen Qualität erbracht. Erst durch diesen Qualitätsnachweis, besonders in Hinblick auf die Reproduzierbarkeit zwischen den Chargen, können die nachfolgend erarbeiteten Zusammenhänge so deutlich erfasst werden. Basierend auf den Ergebnissen wird eine Einteilung der Proben in Prüfgruppen vorgenommen.

4.1 Herstellung der Harzproben

Zur Fertigung der Harzproben werden zunächst Harzplatten hergestellt, indem zwei eingetrennte Glasplatten mithilfe von Abstandshaltern auf einen Plattenabstand von 3 mm fest miteinander verbunden werden. Durch das Einlegen eines Dichtungsbandes wird zwischen den Glasplatten eine Kavität zum Gießen einer Harzplatte geschaffen, wie es in Abbildung 4.1 zu sehen ist.

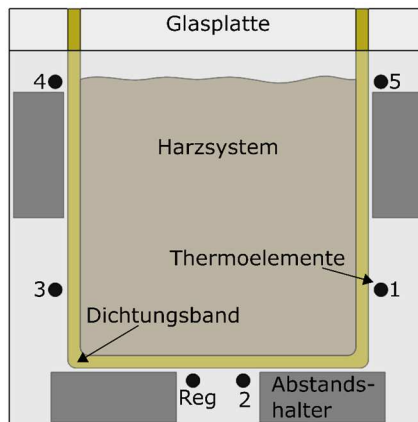


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Harzplattenherstellung

Das jeweilige Harzsystem wird mit dem in Tabelle 4.2 angegebenen Mischungsverhältnis unter Vakuum blasenfrei gemischt und in die Kavität gegossen.

Tabelle 4.2: Mischungsverhältnis der Harzsysteme

Harzsystem	Harzanteil in g	Härteranteil in g
Araldite LY 1568 / Aradur 3489	100	28
Araldite LY 1564 / Aradur 3474	100	26
Araldite LY 556 / XB 3473	100	23

Aufgrund der erhöhten Lage der Eingießöffnung kann beim Gießen die verdrängte Luft nach oben entweichen und es entsteht eine blasenfreie Platte. Die Platten werden in einer Wärmebox ausgehärtet. Sie ermöglicht eine Temperaturführung und -überwachung, sodass frei wählbare Temperaturprofile bei der Aushärtung gefahren werden können. Die Positionen der Thermoelemente zur Regelung und Aufzeichnung der Temperaturverläufe sind in Abbildung 4.1 gekennzeichnet. Die Harzsysteme werden mit den folgenden aus den Datenblättern entnommenen Temperaturprofilen ausgehärtet:

- LY 1568: 2 h bei 100 °C
- LY 1564: 1 h bei 80 °C + 4 h bei 120 °C
- LY 556: 2 h bei 120 °C + 6 h bei 180 °C

Aufgrund der hohen Viskosität vom Harzsystem LY 556 bei Raumtemperatur werden für die Herstellung sowohl das Harz vor dem Mischen als auch die Gießform auf 80 °C vorgewärmt. Nach dem Entformen werden die Proben aus der Harzplatte zugesägt. Um eine vollständige Aushärtung der Proben zu gewährleisten, werden die jeweiligen Harzproben mit den folgenden Temperaturprofilen im Ofen nachgehärtet:

- LY 1568: 2 h bei 60 °C + 10 h bei 80 °C
- LY 1564: 2 h bei 100 °C + 10 h bei 120 °C
- LY 556: keine Nachhärtung, da unerwünschte Materialveränderungen stattfinden

4.2 Herstellung der Faserverbundproben

Um bei den Kriechversuchen das reine Zusammenspiel von Fasern und Matrix beobachten zu können, werden unidirektionale Faserverbundproben verwendet, in denen keine weiteren Komponenten wie zum Beispiel Nähfäden oder Binder enthalten sind. Zur Fertigung dieser Proben, bei denen die Verstärkungsfasern und das Harzsystem frei wählbar sein sollen und möglichst alle Filamente gestreckt vorliegen, wird eine Kombination aus Wickel- und RTM-Verfahren gewählt. Hierbei ermöglicht das Wickelverfahren die unidirektionale Ablage der Rovings. Mit dem RTM-Verfahren kann wiederum die Plattendicke und somit der Faservolumengehalt exakt eingestellt werden und die Proben haben zwei planparallele ebene Oberflächen. Zusätzlich kann das Bauteil blasenfrei infundiert werden.

In Abbildung 4.2 ist links eine CAD-Zeichnung des Wickel-RTM-Werkzeugs zu sehen, das aus zwei Werkzeughälften und einem Kern besteht. Der mit den trockenen Kohlenstofffasern bewickelte Kern liegt in der unteren Werkzeughälfte, wie es auf der rechten Seite der Abbildung 4.2 gezeigt ist. Die Probendicke wird dadurch eingestellt, dass die Auflageflächen des Wickelkerns 3 mm höher sind als die Wickelfläche und beim Schließen des RTM-Werkzeugs mit diesem abschließen. Durch die Verwendung von Anschlussplatten kann das Werkzeug in einer temperierbaren Presse eingespannt werden [85].

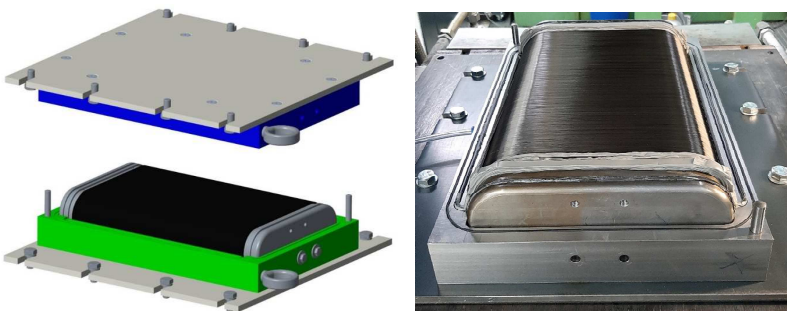


Abbildung 4.2: Links: CAD-Zeichnung des Wickel-RTM-Werkzeugs; Rechts: Bewickelter Kern in unterer RTM-Werkzeughälfte

Der Wickelkern ist so aufgebaut, dass er aus zwei Flächen besteht, die über Radien miteinander verbunden sind. Die Flächen entsprechen hierbei den Probeplatten und die Radien werden sowohl für die Rovingrückführung im Wickelprozess als auch für Anguss und Auslass bei der Infusion genutzt. Durch den Einsatz von einem Wickelwinkel von 1° entsteht zwischen den abgelegten Rovings ein Spalt, der durch den entsprechenden Versatz des Rovings um jeweils eine Rovingbreite bei der zweiten und dritten Wicklung exakt geschlossen wird. Somit ergeben drei Wicklungen eine vollständige geschlossene unidirektionale Faserlage, die in Abbildung 4.3 zu sehen ist. Um unidirektional wickeln zu können, wird der Roving nach jeder Wicklung über Stifte am Radius zum Ausgangspunkt zurückgeführt. Indem zwölf vollständige Lagen gewickelt werden, ergibt sich mit einem berechneten Flächengewicht einer Lage von 256 g/m^2 und der Dichte der Kohlenstofffasern von $1,77 \text{ g/cm}^3$ mithilfe von Formel (3.1) ein Faservolumengehalt der CFK-Proben von 57,85 %.



Abbildung 4.3: Gewickelte 1. Lage der Platte

Nach dem Wickelprozess wird der Randbereich der Wickelfläche zur Vermeidung von Runnern mit Dichtungsband abgedichtet und der Kern in das RTM-Werkzeug eingelegt. Nach dem Schließen des Werkzeugs erfolgt die Infusion mit dem Harzsystem LY 1564 über einen Linienanguss am Radius mit einem Infusionsdruck von 1,2 bar mit einer Infusionsdauer von ca. 3,5 h. Bei höheren Drücken bilden sich Runner innerhalb der Faserverstärkung aus. Die Aushärtung erfolgt in der Heizpresse für 1 h bei 80°C und 12 h bei 120°C . Anschließend werden nach der Entformung aus

4 Probenherstellung

der Presse die Faserverbundplatten entlang der Nuten vom Wickelkern geschnitten und die Proben zugesägt. Hier ist beim Zusägen von unidirektionalen Proben in 0° und 90° der durch das Wickeln entstandene Winkelversatz der Fasern von 1° zu berücksichtigen. Auch die CFK-Proben werden nochmals im Ofen für 2 h bei 100°C und 10 h bei 120°C nachgehärtet.

Beim Wickeln der trockenen Kohlenstofffasern ohne Schlichte kommt es häufig zum Bruch der Filamente und der Bildung von Flugfasern an den Umlenkstangen der Wickelmaschine. Die Flugfasern werden zwar entfernt, dennoch liegt ein gewisser Anteil der Fasern als Wirrfaser vor, wie es in Abbildung 4.4 vergleichend bei abgelegten Rovings mit und ohne Schlichte zu erkennen ist. Im Folgenden werden die CFK-Proben mit Schlichte „CFKmS“ und die CFK-Proben ohne Schlichte „CFKoS“ benannt.



Abbildung 4.4: Erste Wicklung der Kohlenstofffasern; Links: mit Schlichte; Rechts: ohne Schlichte

4.3 Nachweis der Probenqualität

In diesem Kapitel wird ein Nachweis der Probenqualität in Bezug auf Aushärtung, Probengeometrie, Faserausrichtung und Lufteinschlüsse sowie Faservolumengehalt erbracht. Die Qualität der Proben ist von signifikanter Bedeutung, da die Kriechneigung von vielen Faktoren beeinflusst wird, die möglichst konstant gehalten werden müssen, damit eindeutige, reproduzierbare Aussagen über ausgewählte spezifische Abhängigkeiten möglich sind. Dementsprechend müssen gewisse Faktoren wie zum Beispiel Materialfehler ausgeschlossen und die Streuung der Probeneigenschaften innerhalb einer Charge und zwischen Chargen sehr gering gehalten werden, damit eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse untereinander ermöglicht wird. In den nachfolgenden Kapiteln wird daher die Fehlerfreiheit sowie die Reproduzierbarkeit der Probeneigenschaften nachgewiesen.

4.3.1 Aushärtung

Bei den hergestellten Proben muss sichergestellt werden, dass eine vollständige Aushärtung stattgefunden hat, da sonst während des Kriechvorgangs eine Nachhärtung eintritt, die die Ergebnisse, vor allem bei der Zeit-Temperatur-Superposition, verfälscht. Aus diesem Grund werden alle Proben, wie in Kapitel 4.1 beschrieben, nachgehärtet. Zur Prüfung der Aushärtung wird mittels dynamisch-mechanischer Analyse die Glasübergangstemperatur der Chargen bestimmt. Eine eventuelle Nachhärtereaktion des Harzsystems würde sich darin zeigen, dass es nach dem Abfall des Speichermoduls im Glasbereich wieder zu einem Anstieg im selbigen kommen würde [59]. Dies ist bei keinem der betrachteten Harzsysteme der Fall. Auch zwei aufeinander folgende Messungen der Glasübergangstemperatur (Heat-Cool-Heat) zeigten keine Verschiebung des T_g . Darüber hinaus lässt sich ebenfalls bei durchgeführten DSC-Messungen keine Restenthalpie feststellen. Somit ist hinreichend eine vollständige Aushärtung der Proben nachgewiesen.

Neben einer vollständigen Aushärtung ist es essentiell, dass alle Proben eines Harzsystems den gleichen Härtezyklus durchfahren haben, damit Chargen untereinander

vergleichbar sind. Die T_g -Messungen bestätigen, dass die Streuung zwischen den Chargen nicht größer ist als innerhalb einer Charge und mit weniger als einem Kelvin insgesamt sehr gering ist. Somit kann in Bezug auf die Aushärtung eine sehr hohe Reproduzierbarkeit der Proben nachgewiesen werden, was auf die exakte Probenherstellung zurückzuführen ist. Die Wärmeformbeständigkeit sowie die Glasübergangstemperatur der Materialien wird ausführlich in Kapitel 5.2 analysiert und diskutiert.

4.3.2 Probengeometrie

Aufgrund von Schwindung sind die Harzplatten in der Mitte dünner als an den Außenkanten. Dies hat Einfluss auf die Abmessungen der entnommenen Proben. Nach den Normen zum Dreipunktbiegeversuch [81, 83] darf die Länge um 2 mm, die Dicke um 0,2 mm und die Breite um 0,2 mm von der vorgesehenen Probengröße abweichen. Innerhalb einer Probe darf die Dicke um $\pm 0,06$ mm und die Breite um $\pm 0,3$ mm vom Mittelwert variieren. Alle gefertigten Proben, die diesen Anforderungen nicht entsprechen und nicht planparallel sind, werden für die Charakterisierungen verworfen.

Bei den Faserverbundproben ist die Schwindung nicht so stark ausgeprägt. Durch Fertigungstoleranzen beim Bau des Wickel-RTM-Werkzeugs kommt es aber auch hier über den Verlauf der Platte zu Dickenschwankungen. Daraus resultiert, dass die meisten CFK-Proben eine Dicke im Bereich von 3,10-3,30 mm aufweisen, weshalb hier die Toleranzgrenze auf 3,30 mm angehoben wird. Diese Proben werden jedoch nicht für direkte Vergleiche mit Harzproben verwendet.

4.3.3 Faserausrichtung, Lufteinschlüsse

Die unverstärkten Harzproben können aufgrund ihrer Transluzenz visuell auf Lufteinschlüsse geprüft werden und entsprechende Proben werden verworfen. Beim Faserverbund werden von jeder Platte an drei repräsentativen Stellen eine CFK-Probe für die Mikroskopie entnommen, wobei diese dreigeteilt wird, damit jede Raumrichtung mittels Mikroskopie betrachtet werden kann. In Abbildung 4.5 sind beispielhaft zwei Mikroskopiebilder über die Dicke der gesamten Probe längs zur Faser (oben) und quer

zur Faser (unten) gezeigt. Es ist zu erkennen, dass eine vollständige Füllung der Proben ohne Lufteinschlüsse vorliegt. Somit weisen die CFK-Proben eine sehr hohe Imprägnierungsqualität auf.

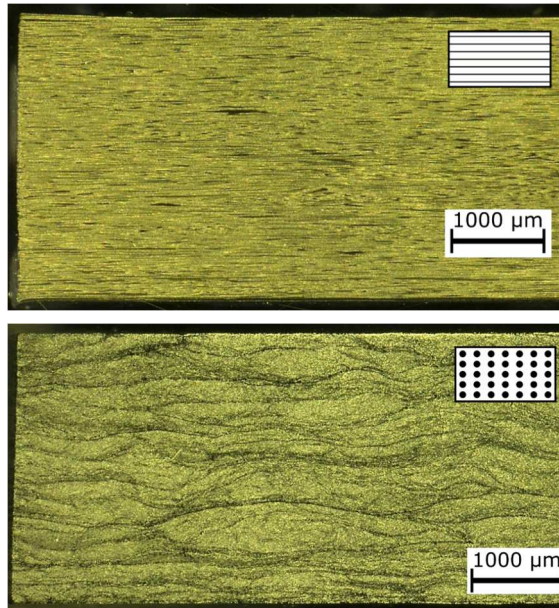


Abbildung 4.5: Mikroskopiebilder längs zur Faser (oben) und quer zur Faser (unten)

Um die Präzision der unidirektionalen Faserausrichtung zu bestimmen, wird bei der mikroskopischen Aufsicht der CFK-Probe der Winkel der Filamente relativ zur Schnittkante gemessen. So kann zum einen überprüft werden, ob die Proben im richtigen Winkel aus der Platte geschnitten worden sind, und zum anderen, inwiefern die Faserorientierung innerhalb der Probe variiert. In Abbildung 4.6 ist beispielhaft die Winkelmessung zur Faserausrichtung dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Schnittkante mit sehr geringen Abweichungen parallel zu den Fasern verläuft und diese im Mittel unidirektional in 0° verlaufen. Die Fasern innerhalb einer Probe weisen maximale Abweichungen von ca. 3° in Bezug auf die unidirektionale Ausrichtung auf. Diese geringfügigen Abweichungen entstehen beim Wickeln, da die Rovings leichte

4 Probenherstellung

Ondulationen und Breitenschwankungen aufweisen, was in Abbildung 4.4 an den Breitenänderungen der Rovings festzumachen ist.

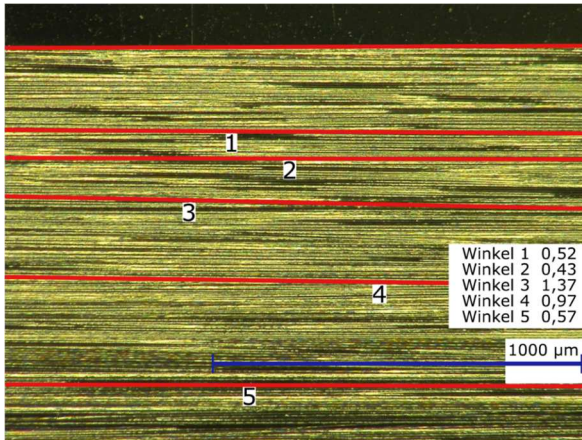


Abbildung 4.6: Messung der Faserausrichtung

Bei den CFK-Proben ohne Schlichte folgt aufgrund von Faserbruch bei der Fertigung ein kleiner Prozentsatz der Filamente nicht der vorgegebenen Faserausrichtung, sondern liegen ungerichtet vor. Dies ist besonders gut an der Oberfläche der CFK-Proben zu sehen, wie es vergleichend in Abbildung 4.7 gezeigt ist.



Abbildung 4.7: Vergleich der Faserorientierung in einer CFK-Probe mit Schlichte (unten) und ohne Schlichte (oben)

Insgesamt werden die gefertigten Proben in Bezug auf ihre Imprägnierungsqualität und die Faserausrichtung als sehr gut bewertet. Die Streuung innerhalb einer Platte und zwischen den Chargen fällt auch in Bezug auf diese Kriterien sehr gering aus. Somit sind die Voraussetzungen für die reine Betrachtung des Werkstoffverhaltens ohne einen Einfluss der Probenherstellung vollkommen erfüllt.

4.3.4 Faservolumengehalt

Wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben, wird der Faservolumengehalt in dieser Arbeit sowohl über die Dicke der Probe als auch mithilfe einer Veraschung in der TGA bestimmt. Zur Berechnung des Faservolumengehalts über die Dicke muss lediglich in Formel (3.1) die Dicke der Probe angepasst werden. Diese wird über ein Dickenmessgerät ermittelt. Für die Bestimmung des Faservolumengehalts mit der TGA muss zunächst die Dichte der Probe gemessen werden. Hier kann als Zwischenergebnis ebenfalls ein Vergleich mit dem aus der Dicke berechneten Faservolumengehalt gezogen werden, indem die Dichte der Probe zusätzlich mit Formel (3.1) und den bekannten Werten errechnet wird. Abschließend werden die Proben in der TGA verascht und mit Formel (3.2) der Faservolumengehalt kalkuliert. Zur Analyse des Faservolumengehalts werden aus fünf CFK-Proben mit einem ungefähren Dickenunterschied von 0,1 mm jeweils drei Proben entnommen und untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.3 dargestellt.

Tabelle 4.3: Faservolumengehalt und Dichte von CFK-Proben variierender Dicke

h in mm (gemessen)	ϕ in % (über h)	ρ_p in g/cm³ (über h)	ρ_p in g/cm³ (gemessen)	ϕ in % (über TGA)
2,806 ± 0,008	61,85 ± 0,17	1,531 ± 0,001	1,532 ± 0,004	61,62 ± 0,79
2,946 ± 0,013	58,92 ± 0,27	1,513 ± 0,002	1,518 ± 0,009	58,95 ± 1,50
3,052 ± 0,012	56,87 ± 0,23	1,500 ± 0,001	1,497 ± 0,011	55,94 ± 1,59
3,109 ± 0,011	55,83 ± 0,20	1,493 ± 0,001	1,497 ± 0,005	55,79 ± 0,98
3,199 ± 0,002	54,25 ± 0,04	1,484 ± 0,000	1,479 ± 0,027	54,36 ± 4,96

Ein Vergleich der Dichten und Faservolumengehalte zeigt, dass die jeweiligen Ergebnisse sehr gut übereinstimmen. Die aus der Dickenmessung berechneten Dichten und

4 Probenherstellung

Faservolumengehalte befinden sich jeweils innerhalb der Streuung der gemessenen Werte. Aus den Ergebnissen wird geschlussfolgert, dass der Faservolumengehalt mithilfe der Dickenmessung exakt ermittelt werden kann und somit eine direkte Korrelation zwischen Probendicke und Faservolumengehalt für alle weiteren Betrachtungen in dieser Arbeit zulässig ist. Diese Korrelation wird durch die hohe Probenqualität ohne Lufteinschlüsse ermöglicht.

Die Veränderung des Faservolumengehalts mit der Probendicke bedeutet aber auch, dass die Dickenschwankungen zwischen den Proben und die damit einhergehende Veränderung des Faservolumengehalts einen nicht vernachlässigbaren Einfluss auf die Messergebnisse der mechanischen und viskoelastischen Eigenschaften hat.

4.4 Einteilung der Proben in Prüfgruppen

Da die Messung der Kriechnachgiebigkeit im Dreipunktbiegeversuch sehr empfindlich auf Schwankungen in der Probengeometrie reagiert, werden die in der Norm [83] angegebenen Toleranzen als zu groß bewertet, um eine aussagekräftige Vergleichbarkeit zwischen den einzelnen Proben schaffen zu können. Die durch die Probengeometrie verursachten Streuungen in der Materialcharakterisierung sollen in dieser Arbeit möglichst geringgehalten werden. Deswegen werden die Proben bezüglich ihrer Abmessungen in Prüfgruppen eingeteilt, die eine wesentlich geringere Toleranz aufweisen.

Da beim Dreipunktbiegeversuch in der DMA der Auflagerabstand konstant vorgegeben ist, muss bei veränderlichen Probenabmessungen nach Formel (3.7) die Kraft angepasst werden, um in allen Proben die gleiche Spannung aufzubringen. Die Kraft ist folglich direkt zu dem Produkt aus bh^2 proportional. Aus diesem Grund werden die Harzproben in Prüfgruppen nach bh^2 mit einer Teilung von 5 mm^3 gegliedert, die in Tabelle 4.4 aufgeführt sind.

Tabelle 4.4: Prüfgruppeneinteilung der Harzproben

Prüfgruppe	80	85	90	95
bh^2 in mm^3	78,50-83,49	83,50-88,49	88,50-93,49	93,50-98,49

Bei den CFK-Proben wird durch eine Änderung der Dicke ebenfalls der Faservolumengehalt geändert. Schwankungen im Faservolumengehalt und somit der Probendicke beeinflussen hierbei die Kriechneigung wesentlich stärker als solche in der Probenbreite. Aufgrund dessen werden die CFK-Proben nicht in bh^2 , sondern in Prüfgruppen von h mit einer Teilung von $0,1 \text{ mm}$ gegliedert, die in Tabelle 4.5 aufgeführt sind.

Tabelle 4.5: Prüfgruppeneinteilung der CFK-Proben

Prüfgruppe	2,80	2,90	3,00	3,10	3,20
h in mm	2,80-2,89	2,90-2,99	3,00-3,09	3,10-3,19	3,20-3,29

4 Probenherstellung

Alle vergleichenden Versuche in dieser Arbeit werden so durchgeführt, dass die Proben aus derselben Prüfgruppe stammen. Die Vergleichbarkeit der Chargen untereinander ist hierbei gegeben, wie in Kapitel 4.3 sowie 5.1 und 5.2 bewiesen wird.

Alle Proben werden nach deren Fertigung für 100 h bei 60 °C im Ofen getrocknet und anschließend bis zu deren Prüfung in wasserdichten und mit Silikagel gefüllten Behältern unter Ausschluss von Sonneneinstrahlung gelagert, sodass eine Konstanz in den Materialeigenschaften sichergestellt wird.

5 Thermomechanische Materialcharakterisierung

Um im weiteren Verlauf der Arbeit die Abhängigkeit der viskoelastischen Eigenschaften von thermomechanischen Kennwerten charakterisieren zu können, werden in diesem Kapitel die Ergebnisse der thermomechanischen Materialcharakterisierung diskutiert. Zusätzlich kann über die hier erhaltenen Informationen beurteilt werden, inwieweit die Proben der einzelnen Chargen untereinander vergleichbar sind. Im Speziellen werden der Biegemodul, die Wärmeformbeständigkeit mitsamt Glasübergangstemperatur sowie die Faser-Matrix-Haftung betrachtet.

5.1 Biegemodul

Zum Zweck der Vergleichbarkeit werden die Prüfparameter für den Dreipunktbiegeversuch, soweit möglich, analog zum Kriechversuch in der DMA gewählt, wobei dies aufgrund gerätespezifischer Restriktionen nicht für alle Parameter umsetzbar ist. Die unteren Auflager haben hierbei einen Radius von 2 mm, das obere Auflager von 5 mm und der Auflagerabstand beträgt 50 mm. Als Prüfgeschwindigkeit für die Bestimmung des Biegemoduls wird 1 mm/min festgelegt und die Durchbiegung der Probe wird mit einem Extensiometer gemessen. Im Gegensatz hierzu hat das obere Auflager in der DMA einen Radius von 2 mm und die Prüfgeschwindigkeit ist nicht bekannt, da beim Kriechversuch die Kraft vollständig zum Zeitpunkt Null aufgebracht wird. Für die Biegeprüfung werden von jeder Charge des jeweiligen Materials fünf Proben mit der 100 kN-Universalprüfmaschine von Zwick getestet und der Mittelwert über alle Chargen gebildet. Die Reinharzproben stammen aus der Prüfgruppe 85 und die CFK-Proben aus der Prüfgruppe 3,10. Die Mittelwerte des Biegemoduls sind für die untersuchten Materialien zusammen mit der Standardabweichung und der Varianz in Tabelle 5.1 angegeben.

Tabelle 5.1: Biegemodul der Materialien

Material	Biegemodul in MPa	Standardabweichung in MPa	Varianz in %
LY 1564	3.235	167	5,16
LY 1568	3.045	125	4,09
LY 556	2.402	90	3,73
CFK_mS 0°	103.333	3.176	3,07
CFK_oS 0°	105.400	2.871	2,72
CFK_mS 90°	7.153	323	4,52
CFK_oS 90°	7.062	338	4,78

Generell ist festzustellen, dass mit einer maximalen Varianz von 5 % die Streuung der gefertigten Werkstoffproben sehr gering ist. Hierbei ist die Standardabweichung zwischen den Chargen nicht höher als innerhalb einer Charge, weshalb die Reproduzierbarkeit der Fertigung als sehr gut bewertet wird und eine Vergleichbarkeit der Chargen gegeben ist.

Die Harzsysteme weisen unterschiedliche Biegemodule auf, wobei LY 1564 und LY 1568 mit einem Modul von knapp über 3.000 MPa eine vergleichbare Steifigkeit innehaben. Beim Harzsystem LY 556 fällt der Biegemodul mit 2.400 MPa hingegen geringer aus. Die unidirektionalen CFK-Proben in 0° erreichen mit über 100 GPa einen sehr hohen Biegemodul, was auf eine sehr gute Probenqualität zurückzuführen ist. Bei der Belastung 90° zur Faser wird hauptsächlich die Matrix beansprucht, weswegen der Biegemodul zwar mehr als doppelt so hoch wie beim reinen Harzsystem ausfällt, aber dennoch weit hinter den Kennwerten der unidirektionalen Probe in 0° zurückbleibt. Zwischen den CFK-Proben mit und ohne Schlichte ist im Rahmen der Standardabweichung kein Unterschied in den Kennwerten festzustellen.

5.2 Glasübergangstemperatur, Wärmeformbeständigkeit

Die Glasübergangstemperatur stellt eine bedeutende Kenngröße in der Viskoelastizität dar, da die durch eine Temperaturerhöhung induzierten Molekümlagerungen im Kunststoff gleichbedeutend sind mit denen, die beim Kriechen stattfinden. Zusätzlich stehen sowohl die lineare Viskoelastizität als auch die Zeit-Temperatur-Superposition in engem Zusammenhang mit der Glasübergangstemperatur. Deswegen muss der T_g physikalisch-chemisch möglichst genau bestimmt werden, um entsprechende Abhängigkeiten und Korrelationen eruieren zu können. Eine physikalisch-chemisch exakte Definition wird über die Veränderung der Volumenzunahme durch die Erhöhung des freien Volumens erreicht (Abbildung 2.2). Dies ist aber nur schwer zu messen, da die Formstabilität des Kunststoffs über den Glasübergang hinweg nicht gegeben ist. Gängige Messverfahren wie DSC und DMA zeigen hingegen methodenbedingt eine Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur von der Heizrate und im Fall der DMA zusätzlich von der Messfrequenz. Thermodynamisch betrachtet, wird die heizratenunabhängige präzise Glasübergangstemperatur erlangt, wenn bei einer Heizrate von 0 K/min nach einer theoretisch unendlich langen Zeit der Gleichgewichtszustand bei dieser Temperatur erreicht wird. Das Gleiche gilt bei einer Messfrequenz von 0 Hz. Messtechnisch kann dieser Kennwert näherungsweise erreicht werden, indem die Glasübergangstemperatur bei verschiedenen Heizraten und Frequenzen bestimmt und die Ergebnisse auf null extrapoliert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Extrapolation der Glasübergangstemperatur anhand von DSC-Messungen durchgeführt, da hier die mechanische Komponente der DMA-Messung entfällt, und die Ergebnisse mit der regulären DMA-Messung verglichen.

Die dynamische Differenzkalorimetrie der Materialien wird mit der DSC Q2000 von TA Instruments mit einer temperaturmodulierten Heat-Cool-Heat-Messung durchgeführt, wobei die Modulierung $\pm 1,06\text{ °C}$ pro 40 Sekunden beträgt. Der erste Aufheizvorgang bis 280 °C sowie die darauffolgende Abkühlung auf 20 °C werden jeweils

mit einer Heizrate von 10 K/min gefahren, um die Temperaturhistorie des Materials zu eliminieren. Im zweiten Aufheizvorgang wird die Heizrate zwischen 1, 2, 5, 10 und 20 K/min variiert. Hierbei endet die Temperaturrampe jeweils ca. 40 °C oberhalb der erwarteten Glasübergangstemperatur, was für LY 1564 eine Endtemperatur von 160 °C, für LY 1568 von 130 °C und für LY 556 von 240 °C bedeutet.

Die Glasübergangstemperatur wird jeweils am Wendepunkt der Stufe im Wärmestrom ausgewertet. Da die Bestimmung der Glasübergangstemperatur von den Grenzen des Auswertebereichs abhängig ist, sind die gewählten Kontakttemperaturen in Tabelle 5.2 in der linken Spalte angegeben. Die Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur von der Heizrate ist in Abbildung 5.1 beispielhaft für das Harzsystem LY 1564 gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die Glasübergangstemperatur mit einer geringeren Heizrate kleiner wird. Bershtein [53] hat gezeigt, dass, solange die genutzten Heizraten innerhalb einer Potenz liegen, die Heizratenabhängigkeit der Glasübergangstemperatur logarithmisch ist. Dieser Zusammenhang lässt sich mit hinreichender Genauigkeit auf die hier erhaltenen Ergebnisse anwenden, wie der logarithmische Fit der Messwerte in Abbildung 5.1 zeigt. Wird nun die Heizrate auf 0 K/min extrapoliert, nähert sich die Glasübergangstemperatur dem Wert 117,10 °C an.

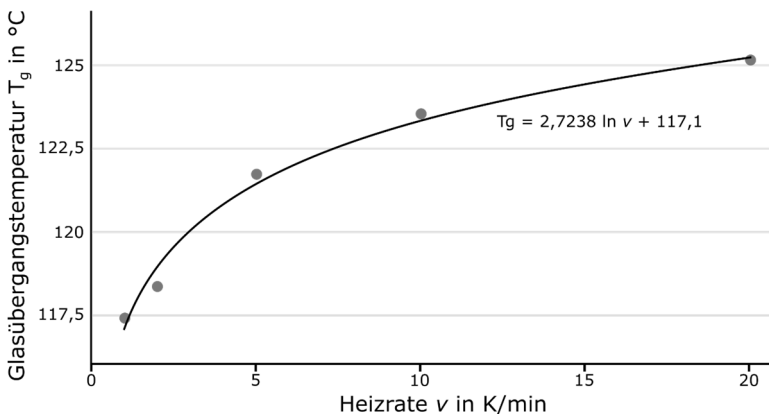


Abbildung 5.1: Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit der Heizrate (LY 1564)

Die Harzsysteme LY 1568 und LY 556 zeigen die gleiche Abhängigkeit und bei einer analogen Auswertung nähern sie sich jeweils den Glasübergangstemperaturen 82,59 °C und 180,17 °C an. Aufgrund des hohen Faservolumengehalts der CFK-Proben kann deren Glasübergangstemperatur nicht in der DSC bestimmt werden. Da es sich bei der Matrix aber um das Harzsystem LY 1564 handelt, kann von der gleichen Heizratenabhängigkeit und entsprechenden Werten für die Glasübergangstemperatur ausgegangen werden, sodass hier auf die Werte der DMA-Messung zurückgegriffen wird.

Die dynamisch-mechanische Analyse der Materialien wird mit der DMA 2980 von TA Instruments in der Dual Cantilever-Einspannung durchgeführt. Nach einer isothermen Haltezeit von 5 min bei 35 °C wird die Probe bei einer Frequenz von 1 Hz und einer Amplitude von 10 µm mit 2 K/min aufgeheizt. Die Endtemperatur der Temperaturrampe entspricht der vom zweiten Aufheizvorgang der DSC-Messungen. Die Glasübergangstemperatur wird über den Verlauf des Speichermoduls ausgewertet. Hierbei wird zum einen die Wendepunktmethode verwendet und zum anderen der T_{g0} am Onset ermittelt. Eine beispielhafte Auswertung von T_g und T_{g0} ist in Abbildung 5.2 für das Harzsystem LY 1564 dargestellt. Die Festlegung der ebenfalls eingetragenen maximalen Einsatztemperatur T_{max} wird im späteren Verlauf des Kapitels erläutert.

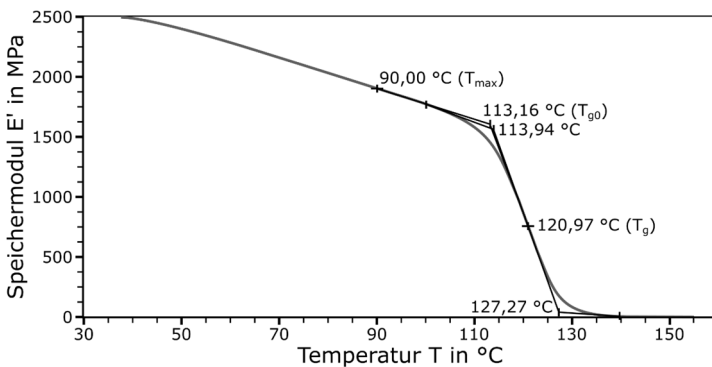


Abbildung 5.2: Beispiel zur Auswertung der Glasübergangstemperatur (LY 1564)

Die über den Wendepunkt bestimmte Glasübergangstemperatur entspricht an dieser Stelle der allgemein geläufigen Definition, die auch im Datenblatt der ausgewählten Harzsysteme Anwendung findet. Sie kennzeichnet die Mitte des Glasübergangsbereichs. Der T_{g0} hingegen definiert den Beginn des Glasübergangsbereichs. Die Wahl der Kontakttemperatur für die Tangentenbildung beeinflusst die Ergebnisse bei der T_g -Auswertung bei der DMA-Messung im selben Maße wie bei der DSC-Messung. Die gewählten Grenzen sind daher in Tabelle 5.2 angegeben.

Tabelle 5.2: Gewählte Grenzen für die Kontakttemperaturen zur T_g -Auswertung

Material	Temperaturgrenzen für T_g in °C	Temperaturgrenzen für T_{g0} in °C
LY 1564, CFK	100-140	90-120
LY 1568	60-100	50-85
LY 556	170-210	160-190

Von jeder Charge des jeweiligen Materials werden drei Proben geprüft und ein Mittelwert über alle Chargen gebildet. In Tabelle 5.3 sind die Ergebnisse für die Glasübergangstemperatur und den Beginn des Glasübergangsbereichs der verschiedenen Materialien sowie die maximale Einsatztemperatur T_{max} aufgeführt.

Tabelle 5.3: T_g , T_{g0} und T_{max} der eingesetzten Materialien

Material	T_g in °C	T_{g0} in °C	T_{max} in °C
LY 1564	118,75 ± 1,22	110,92 ± 1,57	90
LY 1568	83,25 ± 0,12	75,29 ± 0,07	55
LY 556	189,47 ± 0,68	182,67 ± 0,86	160
CFKms 0°	119,72 ± 0,20	109,41 ± 0,34	90
CFKms 90°	116,63 ± 0,37	105,65 ± 0,60	90

Es ist zunächst festzuhalten, dass bei der Prüfung dieses Kennwerts die Streuung der ermittelten Messwerte mit einer Standardabweichung von vorwiegend < 1 °C sehr gering ist. Dies gilt sowohl innerhalb einer Charge als auch zwischen den Chargen. Somit sind alle Proben eines Materials auch in Bezug auf die Wärmeformbeständigkeit miteinander vergleichbar.

Die mittels der Wendepunktmethode bestimmten Glasübergangstemperaturen entsprechen den Angaben in den Datenblättern, wobei sie zum Beispiel bei LY 1568 und LY 556 leicht höher liegt. Dies liegt darin begründet, dass hier nach der Vorgabe zur Aushärtung im Datenblatt noch eine Nachhärtung durchgeführt wurde. Eine dadurch entstandene höhere Vernetzung führt zu höheren Glasübergangstemperaturen. Bei den kohlenstoffaserverstärkten Proben liegt die Glasübergangstemperatur im Bereich des für die Herstellung verwendeten Harzsystems LY 1564. Kleinere Abweichungen können damit erklärt werden, dass sich durch die wärmeleitfähigen Kohlenstofffasern das Temperaturgleichgewicht in der Probe anders einstellt als beim reinen Harzsystem. Außerdem wird je nach Faserorientierung der Probe die temperaturabhängige Erweichung der Matrix in ihrer Wirkung überdeckt, sodass der T_g in 0° leicht erhöht gegenüber dem T_g in 90° ist [59]. Der T_{g0} liegt bei den untersuchten Materialien ca. 10°C unterhalb der Glasübergangstemperatur am Wendepunkt.

Ein Vergleich der Glasübergangstemperaturen aus den extrapolierten DSC-Messungen und den DMA-Messungen bei 2 K/min und 1 Hz zeigen, dass die Werte für die Harzsysteme LY 1564 und LY 1568 sehr gut übereinstimmen. Die mit der DSC bestimmte Glasübergangstemperatur liegt ca. 1°C unterhalb des Ergebnisses der DMA und somit innerhalb der Standardabweichung von DMA und DSC. Beim Harzsystem LY 556 hingegen liegt der DSC-Wert mit $180,17^\circ\text{C}$ fast 10°C unterhalb der DMA-Messung. Eine Erklärung konnte hierfür nicht gefunden werden. Resultierend aus dem Vergleich werden für alle weiteren Korrelationen der Glasübergangstemperatur mit den viskoelastischen Eigenschaften die Kennwerte aus den DMA-Messungen herangezogen. Beim Harzsystem LY 556 werden aufgrund der hohen Differenz für die Modellbildungen beide Glasübergangstemperaturen betrachtet.

Da in dieser Arbeit die viskoelastischen Eigenschaften der Werkstoffe passend für ihre Einsatzbedingungen bestimmt werden sollen, wird für die Materialien jeweils eine maximale Einsatztemperatur T_{\max} festgelegt. Sowohl bei T_g als auch bei T_{g0} hat bei den Harzsystemen und Faserverbunden bereits ein signifikanter Abfall des Speichermoduls auf bis zu 30% des Ausgangswerts stattgefunden. Die entsprechende Reststeifigkeit des Materials ist in Prozent vom Ausgangswert bei 40°C angegeben und in Tabelle 5.4 aufgeführt. In Abbildung 5.2 ist zu erkennen, dass der signifikante

Abfall des Speichermoduls bereits vor dem T_{g0} stattfindet. Dementsprechend wird die maximale Einsatztemperatur T_{\max} an dem Punkt definiert, bei dem die Temperaturabhängigkeit des Speichermoduls noch linear ist. Dies ist 20 °C unterhalb von T_{g0} der Fall. Diese Definition der maximalen Anwendungstemperatur wird auch aus Erfahrungswerten heraus von der Industrievereinigung Verstärkte Kunststoffe e.V. vorgeschlagen [45]. Die maximale Einsatztemperatur T_{\max} der Materialien ist in Tabelle 5.3 angegeben. Sie stellt ebenfalls die Endtemperatur für die Zeit-Temperatur-Superposition dar.

Tabelle 5.4: Reststeifigkeit der Materialien bei verschiedenen Temperaturen und Speichermodulabfall

Material	E' in % bei T_g	E' in % bei T_{g0}	E' in % bei T_{\max}	E' -Abfall in %/K
LY 1564	$30,80 \pm 0,44$	$57,09 \pm 0,42$	$74,91 \pm 0,50$	$0,506 \pm 0,004$
LY 1568	$32,72 \pm 0,09$	$63,71 \pm 0,09$	$89,58 \pm 0,03$	$0,555 \pm 0,018$
LY 556	$28,17 \pm 0,26$	$47,12 \pm 0,57$	$55,13 \pm 1,86$	$0,398 \pm 0,001$
CFKms 0°	$36,65 \pm 0,99$	$71,87 \pm 0,68$	$91,12 \pm 0,23$	$0,181 \pm 0,015$
CFKms 90°	$33,70 \pm 1,69$	$63,19 \pm 0,53$	$83,12 \pm 0,63$	$0,337 \pm 0,013$

In Tabelle 5.4 ist neben der Reststeifigkeit bei T_g und T_{g0} auch die bei T_{\max} aufgeführt. Es ist zu erkennen, dass der verbleibende Speichermodul bei dem Harzsystem mit der geringsten Glasübergangstemperatur am höchsten ist. Dies erscheint zunächst widersprüchlich, da eine hohe Glasübergangstemperatur gleichbedeutend für eine hohe Wärmeformbeständigkeit des Duromers steht. Jedoch liegt beim Harzsystem LY 1568 auch eine wesentlich geringere Temperaturspanne bis zur maximalen Einsatztemperatur vor als bei LY 556. Wesentlich besser ist für die Charakterisierung der Wärmeformbeständigkeit die Steigung des Speichermodulabfalls bis zur maximalen Einsatztemperatur geeignet. Diese ist in Prozent Speichermodulabfall pro Kelvin im Temperaturbereich von 40 °C bis T_{\max} bezogen auf den Speichermodulwert bei 40 °C angegeben und ebenfalls in Tabelle 5.4 aufgeführt. Mithilfe dieser Betrachtungsweise zeigt sich, dass das Harzsystem LY 1568 zwar bei der maximalen Einsatztemperatur noch eine Restfestigkeit von 89,58 % gegenüber dem Harzsystem LY 556 mit

55,13 % hat, jedoch einen temperaturabhängigen Abfall des Speichermoduls von 0,69 %/K aufweist, wohingegen LY 556 lediglich 0,37 %/K besitzt. Demgemäß ist die Temperaturabhängigkeit des Speichermoduls am höchsten, wenn der T_g am niedrigsten ist. Dieser Zusammenhang ist gleichsam zu erkennen, wenn der Verlauf des Speichermoduls von allen drei Harzsystemen in einem Diagramm dargestellt wird, wie es in Abbildung 5.3 zu sehen ist.

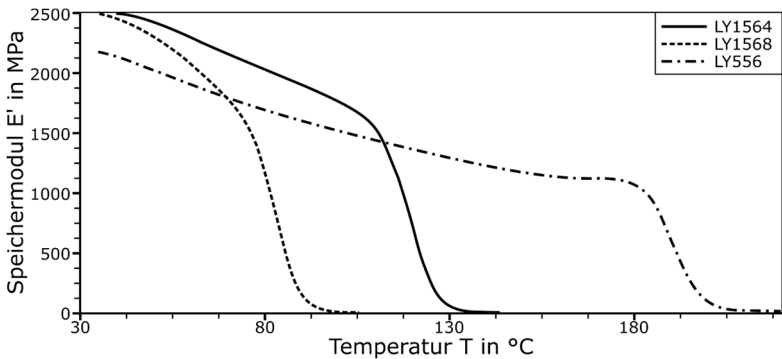


Abbildung 5.3: Vergleich der dynamisch-mechanischen Analyse der Harzsysteme

Die Auswertung der Steigung des temperaturabhängigen Speichermoduls ist ebenfalls besser als die der Glasübergangstemperatur geeignet, um eine Korrelation zwischen den viskoelastischen Eigenschaften und der Wärmeformbeständigkeit zu untersuchen. So haben die faserverstärkten Duomere die gleiche Glasübergangstemperatur wie die Matrix inne, die mechanischen und somit auch die viskoelastischen Eigenschaften sind aber durch die Faserverstärkung stark verändert. Im Gegensatz dazu ist zum Beispiel der Speichermodulabfall bei der in 0° unidirektional verstärkten CFK-Probe mit 0,18 %/K signifikant geringer als der des reinen Harzsystems mit 0,50 %/K. Der Einfluss der Faserverstärkung und der Faserorientierung wird also ebenfalls im Speichermodulabfall sichtbar, was bei der Glasübergangstemperatur nicht der Fall ist.

5.3 Faser-Matrix-Haftung

Die Faser-Matrix-Haftung der CFK-Proben mit und ohne Schlichte wird mit dem in Kapitel 3.2.6 beschriebenen Fibre-Push-Out-Test charakterisiert. Die Proben stammen hierbei direkt aus den gefertigten CFK-Platten. In Abbildung 5.4 ist die Scherfestigkeit der Faser-Matrix-Haftung von kohlenstofffaserverstärkten Kunststoffen mit und ohne Schlichte gezeigt.

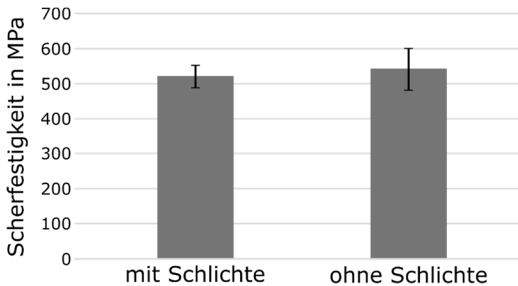


Abbildung 5.4: Faser-Matrix-Haftung von CFK-Proben mit und ohne Schlichte

Es ist zu erkennen, dass die Faser-Matrix-Haftung bei CFK-Proben ohne Schlichte minimal höher ist als mit Schlichte. Jedoch ist die Streuung der Messwerte auch größer. Die Schlichte bewirkt also wider Erwarten keine Verbesserung der Faser-Matrix-Anbindung. Dies ist dadurch zu erklären, dass bei Kohlenstofffasern im Gegensatz zu Glasfasern bereits vor dem Aufbringen der Schlichte durch den Oxidationsprozess der Faser eine ausreichende Anzahl reaktionsfähiger Gruppen für eine molekulare Anbindung an das Harzsystem auf der Oberfläche existiert. Die Schlichte wird dennoch benötigt, da die Kohlenstofffasern sonst nicht zu Textilprodukten, Halbzeugen oder Faserverbunden verarbeitet werden können [21]. Wie in Kapitel 4.2 bei der Herstellung von Faserverbundproben mit Kohlenstofffasern ohne Schlichte deutlich geworden ist, weisen diese Fasern eine erhöhte statische Aufladung auf und brechen durch die rauere Oberfläche bei Reibkontakt bereits bei geringen Beanspruchungen, wodurch Flug- und Wirrfasern entstehen. Die erhöhte Rauigkeit der Faseroberfläche kann zudem ein Grund für die größere Streuung bei den Messwerten der Faser-Matrix-Haftung sein.

6 Viskoelastische Materialcharakterisierung

In diesem Kapitel wird das viskoelastische Materialverhalten der Harzsysteme und Faserverbunde anhand der aufgezeichneten Kriechkurven betrachtet, analysiert und diskutiert. Hierfür wird zunächst eine Eingrenzung des linear viskoelastischen Bereichs vorgenommen, um die Gültigkeit der linear viskoelastischen Zusammenhänge und zugehörigen Vereinfachungen und Modelle sicherzustellen. Als Ergebnis wird für die Materialien jeweils eine Prüfspannung für alle nachfolgenden Kriechversuche festgelegt. Anhand der bei 40 °C durchgeführten Langzeitversuche der Materialien wird überprüft, mit welchem semiempirischen oder empirischen viskoelastischen Modell der Verlauf der Kriechnachgiebigkeit am besten wiedergegeben werden kann. Neben der reinen Anpassung des Modells an den bestehenden Kurvenverlauf ist ein weiteres essentielles Bewertungskriterium, inwiefern die Anpassung des Modells an eine stark reduzierte Messzeit die Extrapolation auf Langzeitmesswerte erlaubt. Im Anschluss an die Modellbildung wird die Abhängigkeit der viskoelastischen Eigenschaften von den zuvor diskutierten thermomechanischen Kennwerten tiefgreifend untersucht. Im Vordergrund stehen hierbei der Biegemodul, die Faserorientierung sowie der Faservolumengehalt, die Faser-Matrix-Haftung und die Glasübergangstemperatur beziehungsweise die Wärmeformbeständigkeit der Materialien. Auf Grundlage dieser Abhängigkeiten wird gezeigt, wie mithilfe dieser Kennwerte eine erste Abschätzung der Kriechneigung erfolgen kann. Zum Abschluss wird ein Zwischenfazit für die viskoelastische Materialcharakterisierung und -modellierung mit deren Möglichkeiten und Grenzen gezogen.

Vorab ist an dieser Stelle anzumerken, dass aufgrund der Tatsache, dass bei den CFK-Proben ohne Schlichte kein signifikanter Unterschied in der Faser-Matrix-Haftung gegenüber den Proben mit Schlichte festzustellen ist, was sich ebenfalls im Biegemodul und der Kriechneigung (siehe Kapitel 6.3.3) widerspiegelt, die viskoelastischen Eigenschaften dieser CFK-Proben nicht weiter betrachtet werden. Dementsprechend werden in allen nachfolgenden Kapiteln CFK-Proben mit Schlichte diskutiert,

wenn nicht explizit auf CFK-Proben ohne Schlichte hingewiesen wird. Des Weiteren sind in allen nachfolgenden Graphiken Messwerte durch Punkte gekennzeichnet und durch Modelle angepasste Messdaten als Linien dargestellt.

6.1 Eingrenzung des linear viskoelastischen Bereichs

Um sicherzustellen, dass bei dem vorliegenden viskoelastischen Verhalten die linearen phänomenologischen Modelle angewendet werden können, wird eine Eingrenzung des linear viskoelastischen Bereichs vorgenommen, in dem die viskoelastischen Eigenschaften spannungsunabhängig sind. Dies ist auch für die an späterer Stelle untersuchte Zeit-Temperatur-Superposition von entscheidender Bedeutung.

In der Literatur wird der linear viskoelastische Bereich zumeist eingegrenzt, indem von dem Material Kriechkurven bei verschiedenen Spannungen aufgezeichnet werden. Da die Kriechnachgiebigkeit einer Normierung der Dehnung auf die anliegende Spannung entspricht, liegen die Kriechkurven im linear viskoelastischen Bereich direkt übereinander. Wird der linear viskoelastische Bereich verlassen, steigt die Kriechneigung überproportional mit der Spannung an. Hierbei zeigen die Arbeiten stark divergierende Ergebnisse im Bereich der Duomere und Faserverbunde. Die Beobachtungen reichen von einer direkten Spannungsabhängigkeit bei geringen Belastungen von 5-10 MPa [28, 68] über 20-25 MPa [16, 86] bis hin zu höheren Belastungsgrenzen von 40 MPa [87] oder sogar 160 MPa [29]. Unterschiede können zum einen durch die Messmethodik und den gewählten Belastungsfall sowie dem Umstand, dass die Eingrenzung eines linearen Bereichs meist subjektiv erfolgt, zustande kommen. Darüber hinaus wird angeführt, dass der linear viskoelastische Bereich durch eine Temperaturerhöhung zu geringeren Spannungen hin verschoben wird [16, 86]. Ebenso ist die Linearität zeitabhängig. Während Kriechkurven zum Beispiel nach 10 h noch übereinanderliegen, können sie zu einem späteren Zeitpunkt voneinander abweichen. Hier gilt, je höher die Spannung desto kürzer ist der linear viskoelastische Bereich [87].

Alle erwähnten Arbeiten haben gemeinsam, dass lediglich das Proportionalitätskriterium der linearen Viskoelastizität überprüft wird. Neben der Proportionalität muss jedoch ebenfalls die Gültigkeit des Superpositions-kriteriums bewiesen werden, um lineare Viskoelastizität nachzuweisen. Hierbei bedingt die Superposition die Proportionalität aber nicht umgekehrt. In dieser Arbeit werden drei Methoden getestet, um die Eingrenzung des linear viskoelastischen Bereichs vorzunehmen.

Proportionalitätskriterium Spannungsstufen:

Es werden Kriechversuche bei verschiedenen Spannungen durchgeführt und ermittelt, ob die resultierenden Kriechkurven übereinanderliegen.

Proportionalitätskriterium Spannungssweep:

Wenn die Kriechnachgiebigkeit von der Spannung unabhängig ist, ist im Umkehrschluss der viskoelastische Modul ebenfalls spannungsunabhängig und sollte dementsprechend mit steigender Spannung konstant bleiben. Als geeigneter Test wird hier vorgeschlagen, mittels dynamisch-mechanischer Analyse bei konstanter Frequenz und Temperatur im Dual Cantilever einen Spannungs- bzw. Deformationssweep durchzuführen. Solange der Speichermodul E' oder Verlustmodul E'' mit steigender Spannung bzw. Dehnung konstant sind, befindet sich das Material im linear viskoelastischen Bereich [59, 62].

Superpositions-kriterium Boltzmann:

Das Boltzmannsche Superpositions-kriterium besagt, dass die Summe zweier Spannungen die gleiche Kriechnachgiebigkeit erzeugt, als wenn diese Spannungen zu unterschiedlichen Zeitpunkten aufgebracht werden. Hierbei ist die Wegnahme einer Spannung gleichbedeutend mit der Addition einer negativen Spannung. Dementsprechend kann die Superposition überprüft werden, indem bei einem Kriechversuch nach einer kurzen Erholungsphase die Probe mit derselben Spannung erneut belastet wird. Wenn sich das Material im linear viskoelastischen Bereich befindet, muss die Kriechkurve nach der zweiten Belastung derjenigen entsprechen, die bei einer durchgängigen Belastung entstanden wäre [10, 63].

Die drei beschriebenen Methoden werden sowohl mit den Reinharzproben als auch den CFK-Proben durchgeführt. Hierbei finden die Versuche jeweils bei der Basistemperatur von 40 °C und der jeweiligen maximalen Einsatztemperatur der Materialien statt, da zur Durchführung der TTS-Versuche sichergestellt werden muss, dass sich das Material bei allen Temperaturstufen im linear viskoelastischen Bereich befindet. Bezüglich der Zeitabhängigkeit des linear viskoelastischen Bereichs kann durch den Zeit-Temperatur-Zusammenhang davon ausgegangen werden, dass wenn bei der erhöhten maximalen Einsatztemperatur lineare Viskoelastizität vorliegt, dieser Fall bei 40 °C auch über längere Zeiten gültig ist.

Als Ergebnis dieses Unterkapitels soll neben einem Vergleich der Methoden der linear viskoelastische Bereich der Materialien identifiziert und eine einheitliche Belastungshöhe für alle nachfolgenden Versuche festgelegt werden.

6.1.1 Überprüfung der Proportionalität (Spannungsstufen)

Es werden Kriechversuche bei den Spannungsstufen 0,5, 1, 5, 10 und 15 MPa für 60 min durchgeführt. Die maximale Spannung von 15 MPa ist durch die gewählte Probengeometrie und die maximal in der DMA aufzubringenden Kraft von 18 N definiert. Die Diskussion wird beispielhaft am Hauptsystem LY 1564 geführt.

Werden die resultierenden Kriechkurven bei 40 °C zusammen in einem Diagramm aufgetragen (Abbildung 6.1), ist eindeutig zu erkennen, dass die Kriechkurven der verschiedenen Spannungen sowohl nicht übereinander liegen, als auch wider Erwarten mit steigender Spannung die Kriechneigung absinkt. Wiederholungsmessungen bei 5 MPa zeigen, dass die Tendenz nicht durch Streuung erklärt werden kann. Das Phänomen tritt ebenfalls bei allen anderen Materialien auf. Eine Subtraktion der initialen Kriechnachgiebigkeit J_0 , die der elastischen Verformung entspricht, sodass der erste Messwert im Nullpunkt liegt (Abbildung 6.2), zeigt, dass sich die Kriechkurven nicht nur im Anfangswert sondern auch im weiteren Kriechverlauf unterscheiden.

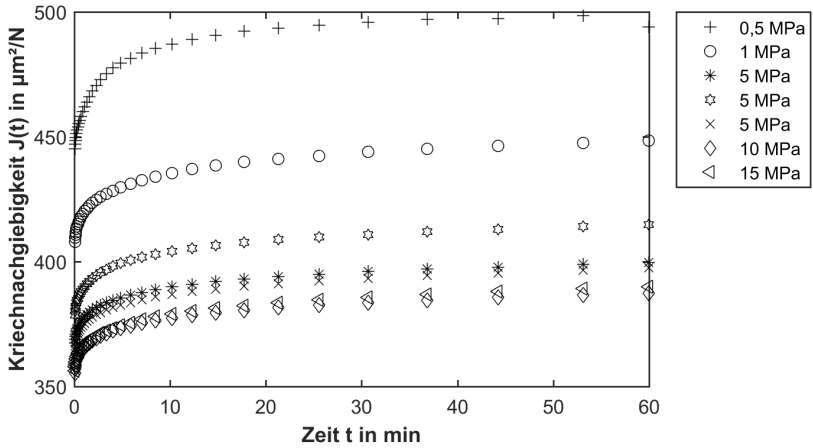


Abbildung 6.1: Kriechkurven von LY 1564 bei verschiedenen Spannungsstufen und 40 °C

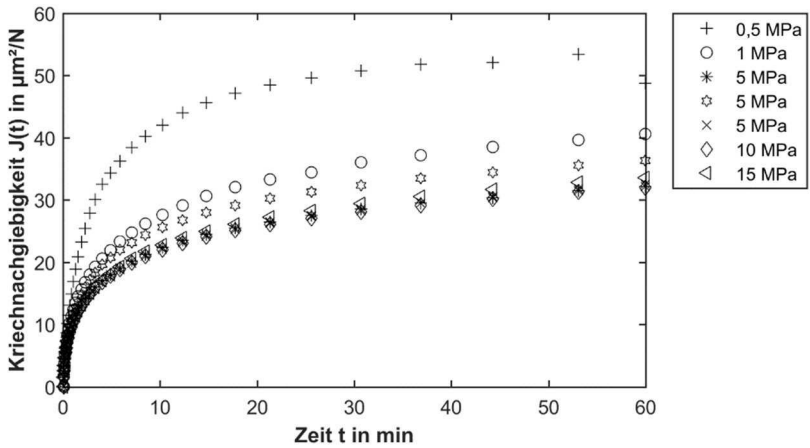


Abbildung 6.2: Kriechkurven von LY 1564 bei verschiedenen Spannungsstufen und 40 °C (Subtraktion von J_0)

Diese gegenüber der Literatur widersprüchliche Spannungsabhängigkeit der Kriechnachgiebigkeit liegt in der Messtechnik der genutzten DMA begründet. Da bei einer

Kriechkurve im Idealfall die Kraft zum Zeitpunkt $t=0$ h ohne Verzögerung aufgebracht werden soll, ist in der Programmierung der DMA unabhängig von der Höhe der Spannung ein kleines Zeitfenster <1 s vorgesehen, in dem die Kraft aufgebracht wird. Dementsprechend ist beim Einregeln der Maschine die Kraftänderung pro Zeit bei einer hohen Kraft deutlich höher als bei einer niedrigen Kraft [88]. Somit ist die Prüfgeschwindigkeit bis zum Erreichen der konstanten Beanspruchung bei hohen Spannungen höher als bei niedrigen.

Von der quasistatischen Zug- und Biegeprüfung ist bekannt, dass eine Erhöhung der Prüfgeschwindigkeit zu einer Versteifung des Materials führt [49, 81]. Auch Untersuchungen von Findley [20] haben gezeigt, dass die Kraftaufbringung die Kriechneigung nicht unerheblich beeinflusst. Ab einer Belastungshöhe von 5 MPa ist der versteifende Effekt nur noch gering. Es wird davon ausgegangen, dass die maximale Geschwindigkeit des Motors zur Kraftaufbringung erreicht ist. Diese Annahme wird dadurch unterstützt, dass sich die normierten Kriechkurven in diesem Kraftbereich überlagern.

Da nach Formel (3.7) der Probenquerschnitt maßgeblich beeinflusst, welche Kraft aufgebracht werden muss, um die vorgegebene Spannung zu erreichen, sind die Proben in Prüfgruppen mit geringer Toleranz eingeteilt (siehe Kapitel 4.4). So wird eine durch die Probengeometrie verursachte Veränderung der Kraft und damit der Prüfgeschwindigkeit bei den Untersuchungen minimal gehalten.

Unabhängig von der Spannungsabhängigkeit der Kriechnachgiebigkeit zeigen die Untersuchungen, dass mit einer Spannung von 0,5 MPa die Belastung der Probe zu gering ist, um eine stabile Kriechkurve zu erzeugen. Dies ist besonders in Abbildung 6.2 zu erkennen, da die Messpunkte keinen stetig steigenden zeitlichen Verlauf abbilden. Daher wird diese Spannungsstufe nicht weiter betrachtet. Zusätzlich wird bei LY 556 ab einer Belastung von 10 MPa bei der maximalen Einsatztemperatur von 160 °C die maximale Auslenkung der Klemme erreicht.

Die beschriebene Tendenz der Spannungsabhängigkeit ist bei der jeweiligen Einsatztemperatur der Harzsysteme nur noch schwach ausgeprägt (Abbildung 6.3). Durch die Erwärmung ist die Probe bei dieser Temperatur so weitgehend erweicht, dass eine Versteifung des Materials durch die Prüfgeschwindigkeit nur noch bedingt stattfindet.

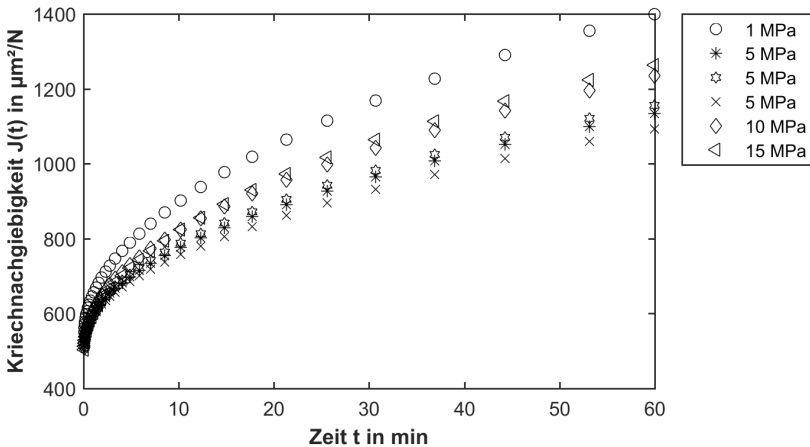


Abbildung 6.3: Kriechkurven von LY 1564 bei verschiedenen Spannungsstufen und 90 °C

Bei den Faserverbundproben ist ein mit den Harzproben vergleichbares spannungsabhängiges Verhalten der Kriechkurven zu erkennen. Die Verschiebung der Kriechkurven in den Nullpunkt zeigt insbesondere bei CFK in 0°, dass die Kriechkurven bei 1 MPa und 5 MPa instabil sind. Durch die stark erhöhte Steifigkeit kann erst mit einer größeren Beanspruchung eine stabile Auslenkung erreicht werden. Bei den Proben in 0° bleibt die Tendenz auch bei hohen Temperaturen erhalten, da die Erweichung der Matrix hier eine untergeordnete Rolle spielt. Dahingegen liegt bei CFK-Proben in 90° eine Matrixdominanz der Eigenschaften vor, wodurch bei erhöhten Temperaturen eine Erweichung stattfindet und die Kriechkurven übereinanderliegen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass aufgrund der variierenden Prüfgeschwindigkeit der DMA mit der Methode der Spannungsstufen keine Aussage über die Gültigkeit des Proportionalitätskriteriums getroffen und somit keine Eingrenzung des linear viskoelastischen Bereichs vorgenommen werden kann. Hier ist eine andere mechanische Prüfmaschine, mit der die Prüfgeschwindigkeit zum Aufbringen der Spannung definiert eingestellt werden kann, besser geeignet. Dennoch können durch

die vorliegenden Prüfungen aufgrund von instabilen Kriechkurven zu niedrige Spannungen und durch das Erreichen der maximalen Klemmenauslenkung zu hohe Spannungen für die Messung von Kriechversuchen in der DMA ausgeschlossen werden.

6.1.2 Überprüfung der Proportionalität (Spannungssweep)

Der über die dynamisch-mechanische Analyse ermittelte Speichermodul stellt eine viskoelastische Kenngröße dar. Dementsprechend muss im linear viskoelastischen Bereich dieser ebenso spannungsunabhängig sein. Getestet wird dies, indem in der Dual-Cantilever-Klemme bei konstanter Frequenz ein isothermer Spannungssweep durchgeführt wird. Solange sich das Material im linear viskoelastischen Bereich befindet, ist der Speichermodul mit steigender Spannung konstant und verläuft somit auf einer Horizontalen, bevor er abfällt. Der so definierte linear viskoelastische Bereich, der besonders gut in einer doppelt logarithmischen Darstellung sichtbar wird, ist schematisch in Abbildung 6.4 dargestellt.

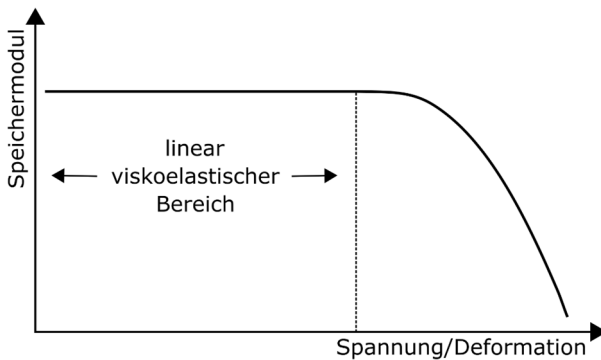


Abbildung 6.4: Schema zur Eingrenzung des linear viskoelastischen Bereichs über einen Spannungssweep des Speichermoduls

Der Spannungssweep wird für eine Materialprobe bei 1 Hz und Temperaturstufen von 10 °C im Bereich von 40 °C bis T_{\max} sowie einem Spannungsbereich von 0,1 MPa bis

zur in der DMA maximal erreichbaren Spannung durchgeführt. Die in Abbildung 6.5 dargestellten Ergebnisse vom Harzsystem LY 1564 zeigen, dass bereits von Beginn an eine nicht vernachlässigbare Spannungsabhängigkeit des Speichermoduls vorliegt. So verlässt zum Beispiel bei 40 °C der Speichermodul die Horizontale bereits nach 1 MPa und es ist von 1 MPa auf 6 MPa ein Speichermodulabfall von ca. 100 MPa zu beobachten, was knapp 4 % des Gesamtmoduls ausmacht.

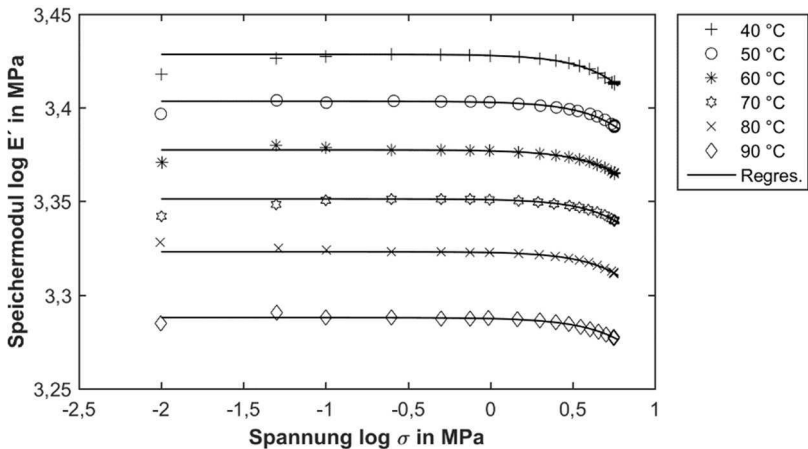


Abbildung 6.5: Spannungsabhängigkeit des Speichermoduls für LY 1564 bei verschiedenen Temperaturen

Diese Spannungsabhängigkeit ist bei allen betrachteten Temperaturen zu erkennen, wobei der Verlauf der Spannungsabhängigkeit selbst nicht von der Temperatur beeinflusst wird. Bis zu einer Spannung von 0,5 MPa ist die Messung instabil, da die Probe unzureichend ausgelenkt wird. Unter Ausschluss der instabilen Messwerte kann der Kurvenverlauf im gemessenen Spannungsbereich gut über eine Potenzfunktion beschrieben werden. Die direkte Spannungsabhängigkeit kann ebenfalls bei den anderen beiden Harzsystemen und den CFK-Materialien beobachtet werden. Abbildung 6.6 zeigt den Spannungssweep von CFK 0°. Der Abfall des Speichermoduls ist auch hier eindeutig zu erkennen, wobei eine stabile Messung bei dieser hochsteifen Probe erst bei höheren Spannungen von mindestens 3 MPa möglich ist. Im direkten Vergleich

der beiden Materialien LY 1564 und CFK 0° zeigt sich darüber hinaus, dass die Temperaturabhängigkeit des Speichermoduls unterschiedlich ist, obwohl beide Proben aus demselben Harzsystem bestehen. Dies ist noch im weiteren Verlauf der Arbeit von Bedeutung.

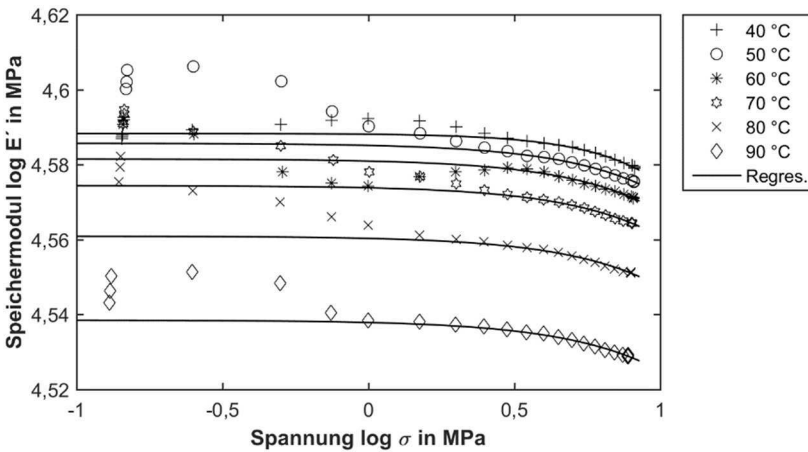


Abbildung 6.6: Spannungsabhängigkeit des Speichermoduls für CFK 0° bei verschiedenen Temperaturen

Laut den vorliegenden Messergebnissen würde in den gewählten Grenzen für alle untersuchten Duomere und Faserverbunde keine lineare Viskoelastizität vorliegen. Auf die Materialstruktur bezogen ist die Nichtlinearität ein Indiz dafür, dass Materialschädigungen auftreten [22, 54], was bei solch geringen Belastungen aber als unwahrscheinlich angesehen wird. Ein Problem der vorliegenden Messung stellt dar, dass die maximal aufzubringende Spannung der DMA bei ca. 6-8 MPa liegt. Über höhere Spannungen, wie sie bei den Kriechversuchen dieser Arbeit und der zuvor diskutierten Literatur eingesetzt werden, kann keine Aussage getroffen werden. Es besteht die Möglichkeit, dass wenn weitere wesentlich höhere Spannungen betrachtet werden, der hier vorliegende Speichermodulabfall nicht mehr so signifikant erscheint.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass der maschinenbedingt vorgegebene Spannungsbereich der DMA zum Eingrenzen des linear viskoelastischen Bereichs nicht ausreichend ist. Es ist fraglich, inwiefern die Erkenntnisse auf Kriechkurven übertragbar sind, da eine durch Materialschädigungen verursachte nichtlineare Viskoelastizität, besonders im Vergleich mit der Literatur, bei den geringen Spannungen als sehr unwahrscheinlich eingestuft werden kann.

6.1.3 Überprüfung der Superposition (Boltzmann)

Mithilfe der Zusammenhänge der Boltzmannschen Superposition kann das Superpositionskriterium und somit die Gültigkeit der linearen Viskoelastizität für die jeweilige Belastungshöhe und Temperatur überprüft werden. Wird eine Probe mit der Spannung σ_1 belastet und nach einer definierten Zeit t_1 wieder entlastet, wird die charakteristische Kriech- und Erholungskurve erhalten, wie sie in Abbildung 6.7 als durchgezogene Linie zu erkennen ist. Findet nun nach einer kurzen Erholungsdauer, die kürzer als die ursprüngliche Belastungszeit ist, zum Zeitpunkt t_2 eine erneute Belastung mit derselben Spannung σ_1 statt, so sollte nach dem Summationsprinzip der Superposition die resultierende Kriechnachgiebigkeit so verlaufen als würde die ursprüngliche Kriechkurve vor der Entlastung $J(t_1)$ weitergeführt werden.

Diese Methode wird von Nowacki [63] beschrieben. Befindet sich das Materialverhalten im linear viskoelastischen Bereich, soll laut Nowacki bei der Belastung zum Zeitpunkt t_2 der Punkt m auf der extrapolierten ursprünglichen Kriechkurve erreicht werden (siehe Abbildung 6.7). Liegt hingegen keine lineare Viskoelastizität vor, fällt die resultierende Kriechnachgiebigkeit höher aus und der Punkt m_2 auf der dazugehörigen Kriechkurve $J(t_2)$ ist das Ergebnis der zweiten Belastung. Beide Alternativen erscheinen jedoch nicht sinnvoll, da sie implizieren, dass das Material nach einer Entlastungsphase eine höhere Kriechnachgiebigkeit hat als vorher. Das würde bedeuten, dass das Material im Zeitraum zwischen t_1 und t_2 einen Kriech- bzw. Dehnungszuwachs hat, obwohl es sich zu diesem Zeitpunkt erholt. Zusätzlich hat auch die aus der zweiten Belastung resultierende Kriechnachgiebigkeit wieder den typischen Verlauf einer Kriechkurve, der in dieser Betrachtung nicht berücksichtigt wird.

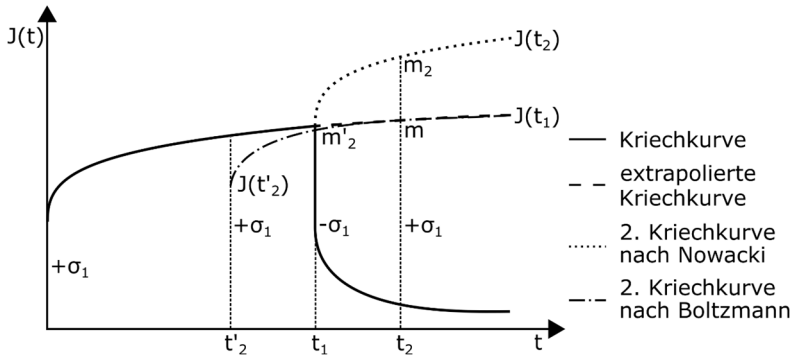


Abbildung 6.7: Schema zur Überprüfung der linearen Viskoelastizität mittels Boltzmannscher Superposition

Vielmehr erscheint denkrichtig, dass das Material beim Erholen auf der ursprünglichen Kriechkurve zeitlich zurückgeht und einen Wert auf dieser Kurve annimmt, da bei einer vollständigen Erholung die Kriechkurve wieder zum Zeitpunkt $t=0$ h beginnen würde. Wird nun folglich der Beginn der zweiten Belastung auf den Zeitpunkt t'_2 gelegt, was der Zeitdifferenz t_2-t_1 entspricht, sollte bei dem Fall linearer Viskoelastizität die resultierende Kriechkurve $J(t'_2)$ im Punkt m'_2 in die ursprüngliche Kriechkurve übergehen und diese weiterführen. Der Verlauf der beschriebenen Kriechkurve nach dem Boltzmannprinzip ist ebenfalls in Abbildung 6.7 dargestellt. Beide Theorien werden in den nachfolgenden Messungen evaluiert.

Es werden pro Probe jeweils drei Belastungsphasen von je 20 min Länge mit anschließenden Erholungsphasen von je 5 min Länge durchgeführt. Auf Grundlage der vorhergehenden Untersuchungen wird für die Harzsysteme eine Belastungshöhe von 5 MPa und für die CFK-Proben von 10 MPa gewählt. Die Messungen finden jeweils bei 40 °C und T_{\max} der Materialien statt. Die Ergebnisse werden anhand des Hauptsystems LY 1564 diskutiert. Werden die direkten Messwerte der DMA in einem Diagramm aufgetragen, werden die unteren Kurven in Abbildung 6.8 erhalten. Die Kriechkurve der ersten Belastung wird mit dem in Kapitel 6.2 ausgewählten

viskoelastischen Modell angepasst und extrapoliert. Es ist zu erkennen, dass die Kriechnachgiebigkeit der zweiten und dritten Belastung wesentlich geringer als erwartet ist. Dies liegt darin begründet, dass die DMA zum Beginn jeder Belastung die aktuelle Durchbiegung der Probe auf null zurücksetzt, wodurch die Restkriechnachgiebigkeit der Probe nicht berücksichtigt wird. Durch die nachträgliche Addition der Restkriechnachgiebigkeit auf die Messwerte werden die Kriechkurven nach oben verschoben, was in Abbildung 6.8 dargestellt ist. Die Kriechwerte liegen aber weiterhin unterhalb der Ausgangskurve, wodurch keine der beiden von Nowacki angeführten Fälle durch die Messungen bestätigt werden können.

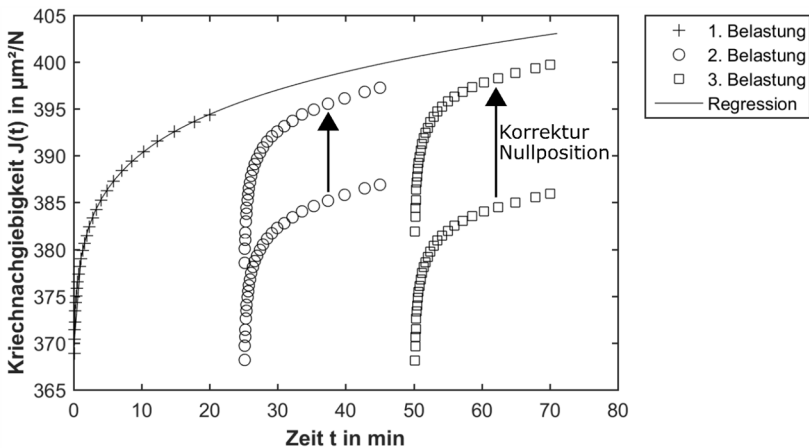


Abbildung 6.8: Test der Superposition von LY 1564 bei 40 °C nach Nowacki

Werden hingegen die mit der Restkriechnachgiebigkeit korrigierten Kriechkurven in der Zeitachse auf den Zeitpunkt t'_2 verschoben, was in diesem Fall dem Zeitpunkt 15 min nach dem Belastungsstart der vorhergehenden Kriechkurve entspricht, dann zeigt sich der in Abbildung 6.9 dargestellte Gesamtverlauf. Der Kurvenverlauf unterstützt die zweite Theorie zur Umsetzung des Boltzmannschen Superpositionsprinzips. Durch die Verschiebung gehen die Kriechkurven zum jeweiligen Zeitpunkt der Entlastung ineinander über und folgen der Kriechnachgiebigkeit der extrapolierten Kurve. Demnach ist das Superpositionskriterium bei der gewählten Spannung von

6 Viskoelastische Materialcharakterisierung

5 MPa und 40 °C für das Harzsystem LY 1564 erfüllt und das Material verhält sich bei diesen Prüfparametern linear viskoelastisch.

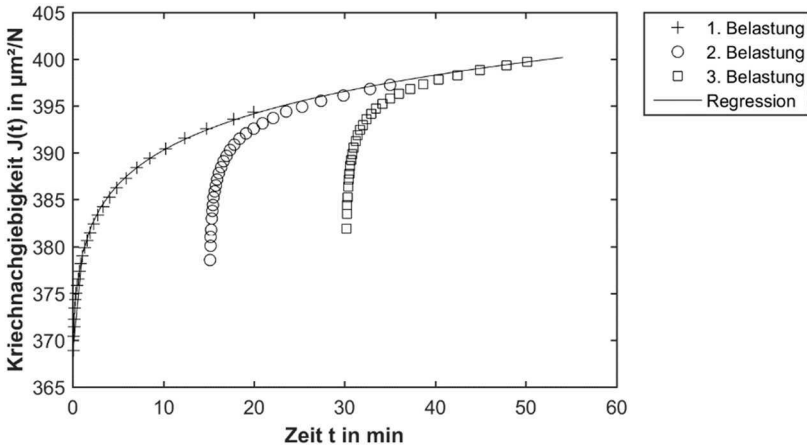


Abbildung 6.9: Test der Superposition von LY 1564 bei 40 °C nach Boltzmann

Kleine Diskrepanzen beim Übergang der Kriechkurven ineinander werden durch Messschwankungen der DMA beim Aufbringen der Kraft begründet. Die diskutierten Messdaten sind reproduzierbar und die Zusammenhänge werden auch bei abweichenden Belastungs- und Entlastungszeiten beobachtet. Beispielhaft ist dies in Abbildung 6.10 für einen Test mit 60 min Belastungszeit und 10 min Entlastungszeit zu sehen, bei dem ebenfalls die Kurven mit der Restkriechnachgiebigkeit korrigiert und zum Zeitpunkt t'_2 verschoben sind.

Darüber hinaus zeigt sich das Verhalten ebenso bei den übrigen Harzsystemen und den Faserverbunden sowohl bei 40 °C und bei T_{\max} , wie beispielhaft für LY 1564 bei 90 °C in Abbildung 6.11 und für CFK 90° bei 40 °C in Abbildung 6.12 gezeigt ist.

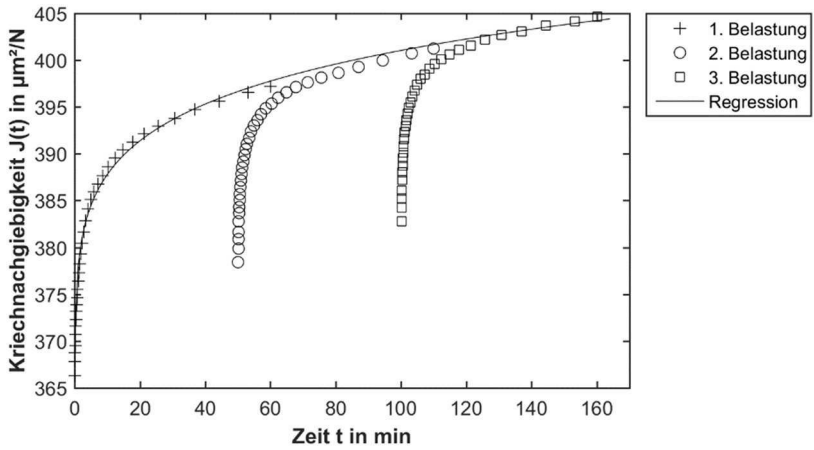


Abbildung 6.10: Test der Superposition von LY 1564 bei 40°C (60 min)

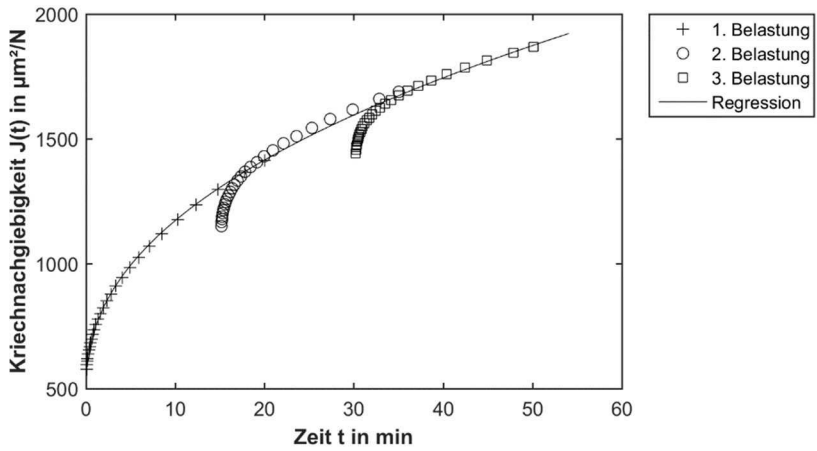


Abbildung 6.11: Test der Superposition von LY 1564 bei 90°C

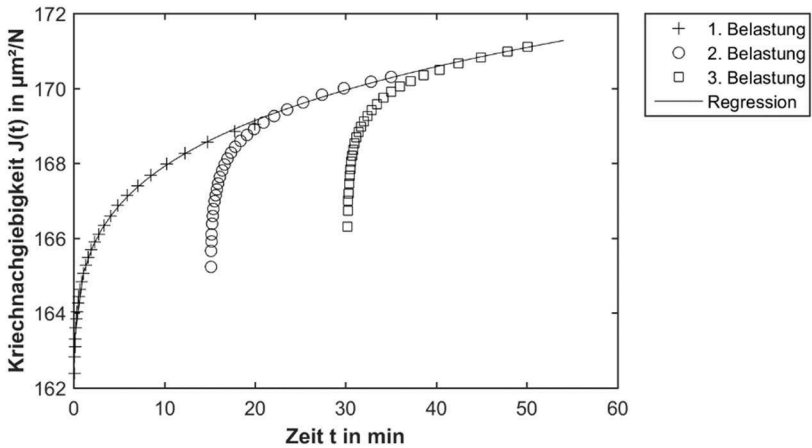


Abbildung 6.12: Test der Superposition von CFK 90° bei 40 °C

Die Ergebnisse zur Überprüfung des Superpositionsriteriums lassen darauf schließen, dass sich alle Materialien im vorgegebenen Temperaturbereich und den festgelegten Spannungen von 5 MPa für die Harzsysteme und 10 MPa für die Faserverbunde im linear viskoelastischen Bereich befinden. Wie zuvor beschrieben, schließt die Gültigkeit des Superpositionsriteriums automatisch die Erfüllung des Proportionalitätsriteriums mit ein. Daraus folgt, dass sowohl die Modelle der linearen Viskoelastizität als auch die Zeit-Temperatur-Superposition im gewählten Temperaturbereich angewendet werden dürfen.

Zusätzlich liegen die ausgewählten Spannungen jeweils weit unter der Grenze des linear elastischen Bereichs der Materialien, der mithilfe der quasistatischen Biegeprüfung ermittelt wird und in Tabelle 6.1 angegeben ist. Deshalb wird davon ausgegangen, dass es während des Kriechens zu keinen Materialschädigungen kommt.

Tabelle 6.1: Linear elastischer Bereich der Materialien

Material	LY 1564	LY 1568	LY 556	CFK 0°	CFK 90°
Linear elastischer Bereich in MPa	70	65	40	1000	90

Zur Eingrenzung des linear viskoelastischen Bereichs lassen sich in dieser Arbeit die folgenden Erkenntnisse zusammenfassen. Die Überprüfung des Proportionalitätskriteriums sowohl über Spannungsstufen als auch über einen Spannungssweep führen in der DMA zu keinem verwertbaren Ergebnis. Beim Spannungssweep ist die maximale Belastungshöhe zu gering für eine Aussage und beim Testen von verschiedenen Spannungsstufen wird eine mögliche Aussage über die Überlagerung der Kriechkurven vom Einfluss der variierenden Prüfgeschwindigkeit der DMA gestört.

Dennoch zeigen die Messungen bei den verschiedenen Spannungsstufen auf, ab welcher Belastung die Messung stabil ist. Dahingehend wird für die Harzsysteme als Spannung für alle weiteren Kriechversuche 5 MPa ausgewählt, da einerseits die maximale Prüfgeschwindigkeit der DMA erreicht und die Kriechkurve stabil ist und zum anderen bei höheren Temperaturen nicht die maximale Auslenkung der Klemme erreicht wird. Die ausgewählte Belastungshöhe für die CFK-Proben ist hingegen 10 MPa, da erst dann ein stabiler Kriechverlauf vorliegt.

Die Überprüfung des Superpositions-kriteriums mithilfe des Boltzmannschen Superpositionsprinzips zeigt, dass sich alle Materialien bei den gewählten Spannungen im gesamten Temperaturbereich von 40 °C bis T_{\max} im linear viskoelastischen Bereich befinden. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Modelle der linearen Viskoelastizität sowie die Zeit-Temperatur-Superposition für diese Materialien angewendet werden dürfen. Wie gut die Applikation der Modelle und Verfahren auf die hier untersuchten Materialien funktioniert, wird im weiteren Verlauf der Arbeit untersucht.

6.2 Evaluation der Modelle zur Beschreibung des viskoelastischen Materialverhaltens

Für die Beschreibung des viskoelastischen Materialverhaltens stehen eine Vielzahl an Modellen zur Verfügung, wobei sich diese zum Teil stark in ihrem Ursprung und Komplexität unterscheiden. Wie in Kapitel 2.2 aufgeführt, sind hier zum einen die semiempirischen Modelle auf Basis der Modellrheologie zu nennen, die je nach Anordnung der Feder-Dämpfer-Elemente in Reihen- und Parallelschaltungen in zahlreichen möglichen Funktionen resultieren (siehe Tabelle 2.1). Die Parameter der semiempirischen Differentialgleichungen und aus deren Lösung entstehenden Exponentialfunktionen wurden wiederum von Wissenschaftlern angepasst und erweitert. Zum anderen wurden rein empirische Modelle unter anderem zur Beschreibung des Kriechverhaltens entwickelt. Eine ausführliche Auflistung viskoelastischer Modelle ist in den Arbeiten von Wieser [68] und Wolfseher [28] zu finden. Lewen [38] stellt eine Auswahl an Modellen dahingehend gegenüber, den Lösungsaufwand und die Abbildungsgenauigkeit der Modelle zu beurteilen. Wie bei Lewen wird auch in anderen Arbeiten lediglich die Abbildungsgenauigkeit der Modelle betrachtet [16, 89], eine Evaluation der Extrapolationsfähigkeit findet aber nicht statt, was zumeist darin begründet liegt, dass keine Langzeitdaten der untersuchten Materialien vorliegen.

In der vorliegenden Arbeit werden daher die Abbildungsgüte, Anzahl und Konvergenz der Modellparameter sowie die Extrapolationsfähigkeit in Bezug auf Kriechkurven untersucht. Es werden vier viskoelastische Modelle mit dem erläuterten semiempirischen und empirischen Ursprung betrachtet, die in der Literatur bereits erfolgreich zur Beschreibung eingesetzt wurden. Die Modelle sowie die in dieser Arbeit gewählten Bezeichnungen sind in Tabelle 6.2 aufgeführt, wobei die Konstanten k_1 , k_2 etc. allgemeinen Anpassungsparametern der Modelle entsprechen.

Tabelle 6.2: Betrachtete viskoelastische Modelle

Modell		Name
$J(t) = \frac{1}{E_0} + \sum_{j=1}^n \frac{1}{E_j} \left(1 - e^{-t/\tau_j}\right)$	(6.1)	Verallgemeinertes Kelvin-Voigt-Modell [58]
$J(t) = k_1 + k_2 \left(1 - e^{-k_3 t^{k_4}}\right)$	(6.2)	Wieser-Modell [68]
$J(t) = k_1 + k_2 \left(1 - e^{-t/k_3 t^{k_4}}\right)$	(6.3)	Sarabi-Modell [87]
$J(t) = K_1 + K_2 t^n$	(2.25)	Findley-Modell (Potenzansatz) [20]

Für die Evaluation der viskoelastischen Modelle werden die Langzeitkriechmessungen der Materialien herangezogen. Da in der DMA keine parallelen Messungen durchgeführt werden können, ist die Messzeit begrenzt, weshalb der in Tabelle 6.3 aufgelistete Prüfplan für die Langzeitmessungen verwendet wird, der mit möglichst wenigen Messungen eine umfassende Aussage über die Materialklassen und die Anwendung der Modelle ermöglicht. Hierbei ist in den Zellen die Anzahl der jeweiligen Messungen angegeben, wobei alle Langzeitmessungen bei 40 °C stattfinden.

Tabelle 6.3: Prüfplan Langzeitmessungen

Material	24 h (1 Tag)	336 h (14 Tage)	1500 h (62,5 Tage)
LY 1564	./.	2	1
LY 1564 56 °C	3	./.	./.
LY 1564 74 °C	3	./.	./.
LY 1568	3	./.	./.
LY 556	./.	2	1
CFK 0°	3	./.	./.
CFK 90°	2	1	./.

So wird zum Beispiel das Hauptsystem LY 1564 im Langzeitversuch 1.500 h (90.000 min) belastet. Zur Überprüfung der Streuung werden zwei weitere Versuche

über 336 h (20.160 min) durchgeführt. Wenn die Kriechkurven innerhalb der kürzeren Messzeit keine signifikante Divergenz zeigen, kann davon ausgegangen werden, dass dies auch im weiteren Verlauf nicht der Fall ist. In Abbildung 6.13 sind die Langzeitkriechkurven vom Harzsystem LY 1564 zu sehen. Die Streuung ist sehr gering und entspricht derjenigen bei den einstündigen Kurzzeitmessungen, welche zusammen mit dem detaillierten Kurvenverlauf und dem Materialvergleich eingehend im Kapitel 6.3 diskutiert werden. Die Langzeitkriechkurven der restlichen Materialien sind im Kapitel 7.3 beim direkten Vergleich mit den Masterkurven der Zeit-Temperatur-Superposition zu finden.

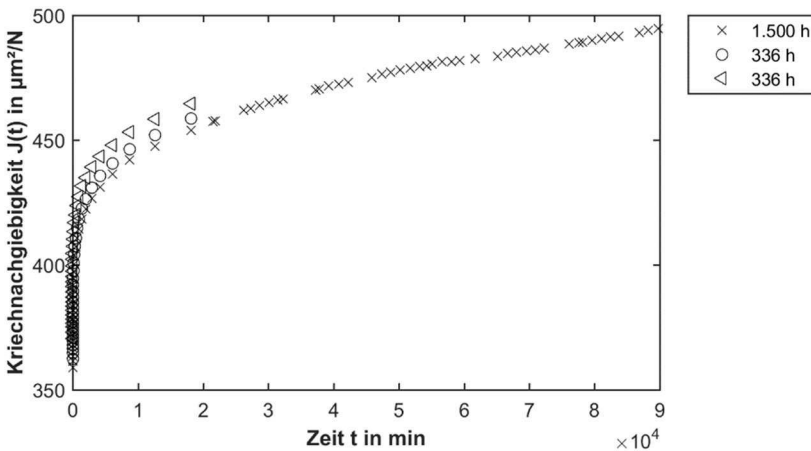


Abbildung 6.13: Langzeitkriechkurven von LY 1564

Der Kurvenverlauf der Langzeitkriechkurve von LY 1564 zeigt, dass der Kriechvorgang des Harzsystems nach gut zwei Monaten noch nicht abgeschlossen ist. Umso bedeutender ist die Notwendigkeit, die Kriechnachgiebigkeit auch für weit längere Belastungszeiten vorhersagen zu können, was eines der wesentlichen Ziele dieser Arbeit darstellt. Zu diesem Zweck wird in dieser Arbeit die Extrapolationsfähigkeit der Modelle evaluiert, indem eine Regression der Modelle anhand einer verkürzten Mess-

zeit der Kriechkurve durchgeführt wird und das Ergebnis der anschließenden Extrapolation mit dem letzten Messwert der Langzeitkurve verglichen wird. Die für die jeweiligen Prüfzeiten gewählten Anpassungszeiten sind in Tabelle 6.4 aufgeführt.

Tabelle 6.4: Anpassungszeiträume für die Extrapolation

Prüfzeit in h		Anpassungszeiten in h		
24	12	6	1	./.
336	168	24	1	./.
1500	500	250	24	1

Mit der Begründung, dass zum Beginn der Kriechmessung aufgrund der Lastaufbringung ein Einschwingvorgang stattfindet, durch den die Kriechwerte durch anfängliche Setzungserscheinungen, partielle Molekümlagerungen und maschinelle Messungenauigkeiten überlagert werden, werden in einigen Arbeiten zur Reduzierung der Messunsicherheiten die ersten 10-100 h einer Kriechkurve aus der Regression ausgeschlossen [23, 24, 87]. Da dieses Vorgehen eine Kriechzeit von weit über 100 h voraussetzt, ist es nicht mit dem Ziel, eine verkürzte Messung zur Vorhersage von Langzeitkennwerten zu eruieren, vereinbar. Aufgrund dessen, dass in dieser Arbeit auch bei den Messwerten unterhalb einer Stunde keine maßgeblichen Messschwankungen zu beobachten sind, sondern sich eine nahezu glatte Kriechkurve ausbildet, wird die Regression mit allen Messwerten, beginnend beim ersten Messwert nach 0,067 min (4 s), durchgeführt.

Die Messwerte beim Kriechversuch in der DMA werden in logarithmischen Abständen aufgenommen, um bei Langzeitmessungen das Datenvolumen zu verringern. Da bei der nichtlinearen Modellanpassung der kleinsten Fehlerquadrate jeder Datenpunkt gleichwertig behandelt wird, führt die Häufung der Datenpunkte im vorderen Zeitbereich zu einer Abweichung der Regression im hinteren Zeitbereich. Die entstehende Divergenz vergrößert sich bei der Extrapolation, was die Vorhersage der Kriechnachgiebigkeit beeinträchtigt. Deshalb wird für die Regression eine Gewichtung der Messdaten über den Zeitvektor eingeführt. Durch die entsprechend höhere Gewichtung späterer Messpunkte wird die logarithmische Zeitskala ausgeglichen. Der Effekt der

Gewichtung ist anhand des Findley-Modells für die Langzeitmessung von LY 1564 in Abbildung 6.14 dargestellt. Die Vergrößerung des Endbereichs zeigt, dass bei einer Regression ohne Gewichtung die letzten Messwerte unterschätzt werden, wohingegen bei der Regression mit Gewichtung die Daten bis zum Ende gut beschrieben werden.

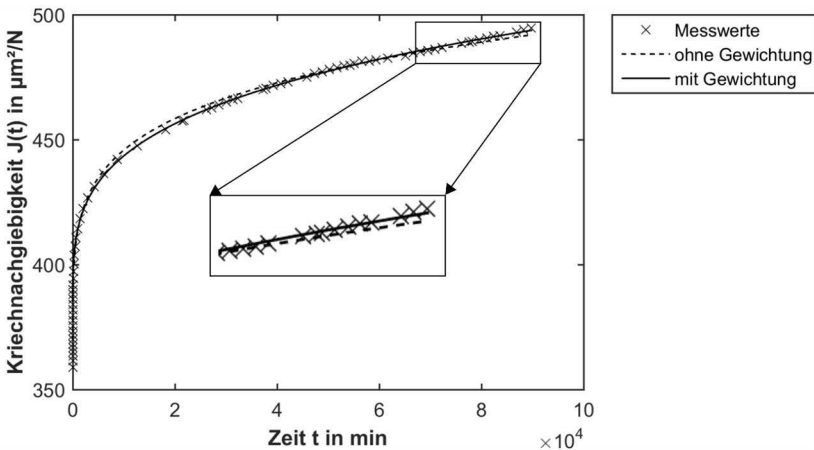


Abbildung 6.14: Regression mit dem Findley-Modell mit und ohne Gewichtung der Messwerte (LY 1564)

Bei jeder Modellanpassung werden die Startwerte und Grenzen der nichtlinearen Regression so gewählt, dass die Regression konvergiert, ohne eine der Grenzen zu erreichen. Hierbei wird unabhängig vom Startwert die Iteration stets beendet und ein reproduzierbares Ergebnis für die Modellparameter erhalten.

Der Vergleich der viskoelastischen Modelle wird anhand des Harzsystems LY 1564 diskutiert, wobei zunächst auf die semiempirischen und danach auf die empirischen Modelle eingegangen wird. Im Anschluss werden eventuelle Abweichungen bei den anderen Materialien betrachtet.

6.2.1 Semiempirisch

Zuerst wird das verallgemeinerte Kelvin-Voigt-Modell als geeignetes Feder-Dämpfer-Modell für Kriechversuche untersucht. Beim Duromer und den entsprechenden Faserverbunden handelt es sich um einen Festkörper mit festkörperartigem Anfangsverhalten. Aufgrund der dreidimensional vernetzten Molekülstruktur kann es zu keinem Fließen bei diesem Werkstoff kommen. Zusätzlich zeigt die Betrachtung der Entlastungsphase bei den verwendeten Materialien, dass sich diese nahezu vollständig erholen. Daher wird der viskose Term aus Gleichung (2.22) auf null gesetzt und es wird die Funktion (6.1) in Tabelle 6.2 erhalten. Kontrollversuche einer Regression mit Fließterm haben gezeigt, dass dieser fast genau bei null liegt, aber die Regression der restlichen Parameter erschwert, sodass das Modell nicht angepasst werden kann.

Wenn bei der in Gleichung (6.1) dargestellten Prony-Reihe des verallgemeinerten Kelvin-Voigt-Modells der Lauffaktor $n=1$ gesetzt wird, wird der 3-Element-Festkörper als einfachste Variante erhalten. In Abbildung 6.15 ist die Anpassung des 3-Element-Modells an die Langzeitkriechkurve als durchgezogene Linie dargestellt. Wie zu erwarten, reichen drei Elemente nicht aus, um die Kriechkurve zu beschreiben. Im Vergleich wird eine Regression des verallgemeinerten Kelvin-Voigt-Modells mit $n=2, 5$ und 10 und daraus resultierenden $5, 11$ und 21 Regressionsparametern durchgeführt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist in Abbildung 6.15 lediglich die Regression des 5-Element-Modells dargestellt. Bereits mit fünf Elementen wird die Kriechkurve vor allem im Anfangsbereich gut beschrieben. Eine weitere Erhöhung der Elementanzahl führt zu keiner erheblich verbesserten Anpassungsgenauigkeit mehr. In allen Fällen wird die Kriechnachgiebigkeit zum Ende hin leicht unterschätzt.

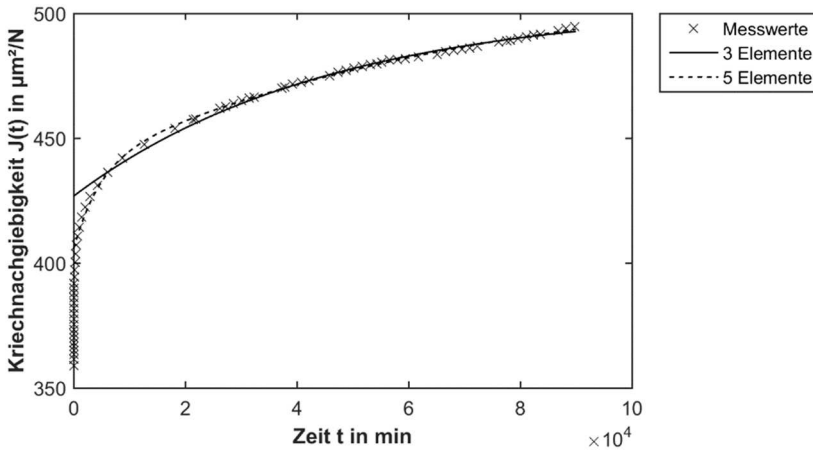


Abbildung 6.15: Regression mit dem Kelvin-Voigt-Modell in verschiedener Elementanzahl (LY 1564)

Die Extrapolationsfähigkeit der Kelvin-Voigt-Modelle verschiedener Elementanzahl ist beispielhaft für das 3-Element-Modell in Abbildung 6.16 und für das 21-Element-Modell in Abbildung 6.17 dargestellt.

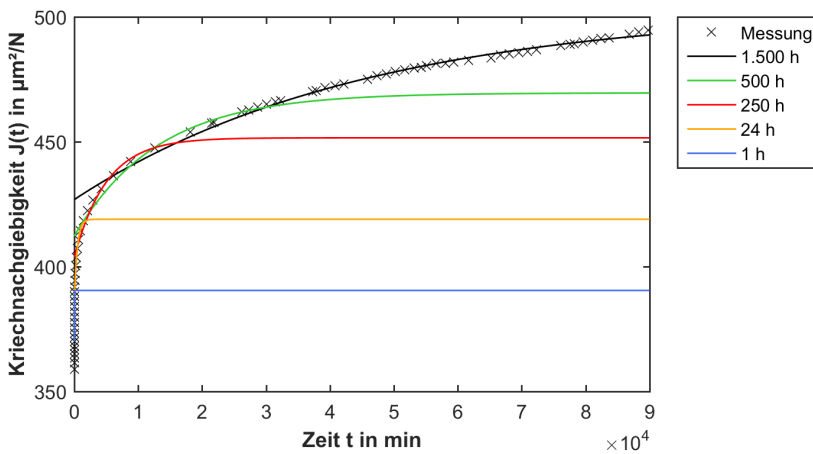


Abbildung 6.16: Regression und Extrapolation mit dem 3-Element-Kelvin-Voigt-Modell (LY 1564)

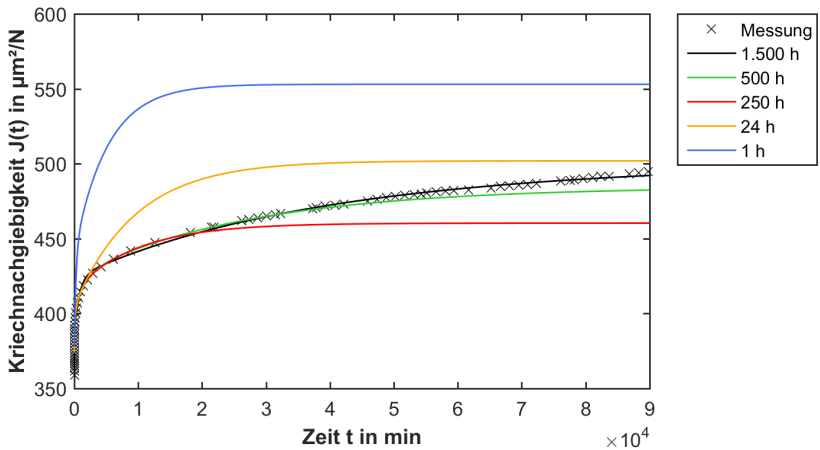


Abbildung 6.17: Regression und Extrapolation mit dem 21-Element-Kelvin-Voigt-Modell (LY 1564)

Ein Vergleich der beiden Graphiken zeigt, dass unabhängig von der gewählten Anzahl der Feder-Dämpfer-Elemente das verallgemeinerte Kelvin-Voigt-Modell keine Extrapolation der Kriechnachgiebigkeit erlaubt. Hierbei wird die Abweichung zur Realität größer, je kürzer der zur Verfügung stehende Anpassungszeitraum ist. Bei der Verwendung von 21 Elementen und einer Anpassungszeit von 24 h gibt es eine zufällige Übereinstimmung mit der Langzeitmessung nach 1.500 h. Die Betrachtung des gesamten Kurvenverlaufs zeigt aber, dass die Extrapolation des Kelvin-Voigt-Modells nicht den Kurvenverlauf abbildet. Für eine eindeutige Aussage zur Extrapolationsfähigkeit muss also auch in diesem Fall der gesamte Kurvenverlauf betrachtet werden. Die Prozentuale Abweichung des extrapolierten Modellwerts vom Messwert bei 1.500 h ist für die untersuchten Elementanzahlen in Tabelle 6.5 angegeben, wobei die soeben diskutierten zufälligen Übereinstimmungen grau gekennzeichnet sind. Generell entstehen jedoch bei der Extrapolation erhebliche Abweichungen, die zum Teil über 15 % betragen und sich bei einer Betrachtung auf Jahre noch weiter vergrößern werden. Das zeigt, dass die gute Anpassung eines Modells nicht zwingend eine Aussage über die Extrapolationsfähigkeit zulässt.

Tabelle 6.5: Prozentuale Abweichung des extrapolierten Modellwerts vom Messwert bei 1.500 h für das Kelvin-Voigt-Modell in verschiedener Elementanzahl (LY 1564)

Anpassungszeit in h	3 Elemente	5 Elemente	11 Elemente	21 Elemente
1.500	0,42	0,25	0,25	0,26
500	5,12	2,90	2,11	2,52
250	8,75	7,52	6,62	6,98
24	15,34	14,81	14,02	1,42
1	21,10	0,75	47,76	11,75

In diesem Zusammenhang muss erneut betont werden, dass bei der Herleitung der Feder-Dämpfer-Modelle innerhalb der Modellrheologie den Parametern der Modellfunktionen zwar physikalische Bedeutungen in Form von Moduli und Viskositäten zugeordnet werden, die Kombination von elastischen und viskosen Elementen und die daraus hervorgehende Differentialgleichung aber nicht zur Annahme berechtigen, dass die durch die Regression erhaltenen Werte einen konkreten Rückschluss auf die Materialstruktur zulassen. Bei den Ansatzfreiwerten handelt es sich lediglich um freie Parameter, die durch die nichtlineare Regressionsanalyse angepasst werden und somit keine physikalische Bedeutung innehaben [68].

In der linearen Viskoelastizität werden die Federn als Hookesche Festkörper und die Dämpfer als Newtonsche Flüssigkeiten betrachtet. Diese Annahme führt dazu, dass die Retardationszeit τ im Verhältnis zur Versuchsdauer eine sehr kleine Größe darstellt, wodurch der Exponentialterm sehr schnell gegen null strebt. Als Resultat wird frühzeitig der Grenzwert der Kriechkurve erreicht und es entsteht eine Horizontale, wodurch das Modell für die Extrapolation unbrauchbar ist.

Um diese Schwäche des Modells zu beheben, wird bei den Modellen von Wieser und Sarabi die Newtonsche Flüssigkeit durch ein zeitabhängiges viskoses System ersetzt. Daraus hervorgehend wird die Retardationszeit τ in eine zeitabhängige Potenzfunktion umgewandelt und mit dem 3-Element-Festkörper-Modell kombiniert. Der Unterschied zwischen den beiden resultierenden Modellen mit jeweils vier Parametern besteht darin, dass das Wieser-Modell (Gleichung (6.2)) so weiter vereinfacht wird, dass die im Sarabi-Modell (Gleichung (6.3)) befindliche Zeitabhängigkeit im Zähler der

Exponentialfunktion in die Parameter k_3 und k_4 integriert wird (siehe Tabelle 6.2). Die Regression und Extrapolation des Wieser-Modells ist in Abbildung 6.18 dargestellt.

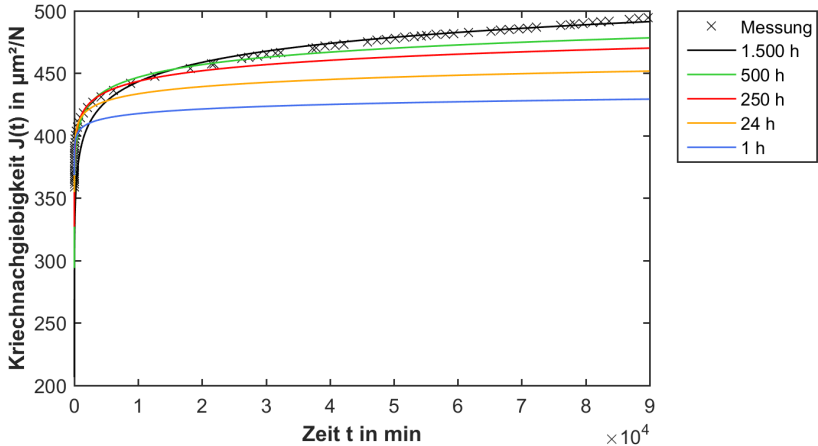


Abbildung 6.18: Regression und Extrapolation mit dem Wieser-Modell (LY 1564)

Es ist zu erkennen, dass die in schwarz dargestellte Regression die Krümmung zum Beginn der Kriechkurve nicht exakt abbilden kann. Zusätzlich wird die Kriechnachgiebigkeit zum Ende der Messung leicht unterboten. Diese Tendenz des Wieser-Modells findet sich auch in der Extrapolation wieder, sodass die Kriechneigung unterschätzt wird. Hierbei gilt, je kürzer die Anpassungszeit desto weiter bleibt die Vorhersage des Modells hinter der realen Kriechneigung zurück, sodass bei einer Anpassung auf 24 h eine Abweichung von 8,71 % gegenüber dem Messwert bei 1.500 h vorliegt. Auch beim Wieser-Modell wird der Grenzwert der Kriechkurve zu früh erreicht.

Demgegenüber zeigen die Extrapolationskurven des Sarabi-Modells in Abbildung 6.19 im betrachteten Zeitraum eine stetig steigende Kriechnachgiebigkeit, wodurch die Abbildungsgenauigkeit und Extrapolationsfähigkeit bei diesem Modell wesentlich besser ausfallen. Das Modell kann mit hinreichender Genauigkeit an die Langzeitkriechkurve angepasst werden, wobei die Messdaten im Zeitbereich von 10.000-40.000 min leicht über- und danach unterbewertet werden. Dementsprechend

unterschätzen die Extrapolationen auch hier die Messwerte. Jedoch ist bei der Anpassung auf 24 h nur noch eine Abweichung von 3,82 % zu beobachten.

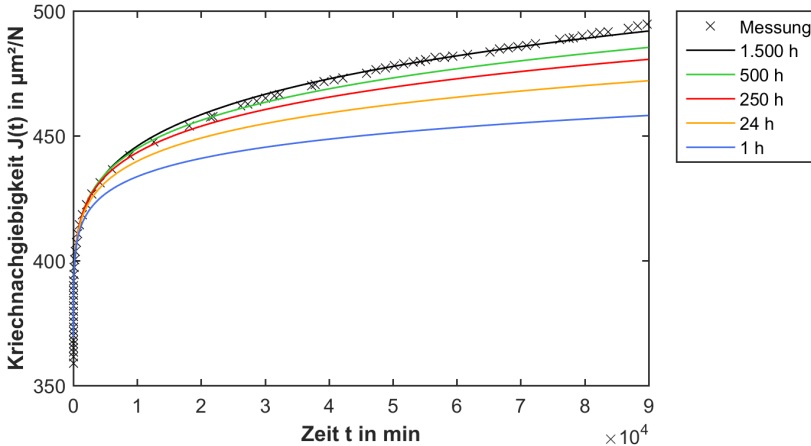


Abbildung 6.19: Regression und Extrapolation mit dem Sarabi-Modell (LY 1564)

6.2.2 Empirisch

Im Gegensatz zu den zuvor evaluierten Modellen stellt das Findley-Modell eine rein empirische Beschreibung des viskoelastischen Verhaltens im Kriechversuch dar. Wo die auf dem Exponentialterm der Modellrheologie basierenden Funktionen von Wieser und Sarabi eine Verschachtelung von Exponentialterm und Potenzfunktion abbilden, wird beim Findley-Modell (Gleichung (2.25)) die reine Potenzfunktion zur Beschreibung verwendet. Dadurch wird die Anzahl der Parameter auf drei reduziert. Die Regression und Extrapolation des Findley-Modells sind in Abbildung 6.20 zu sehen.

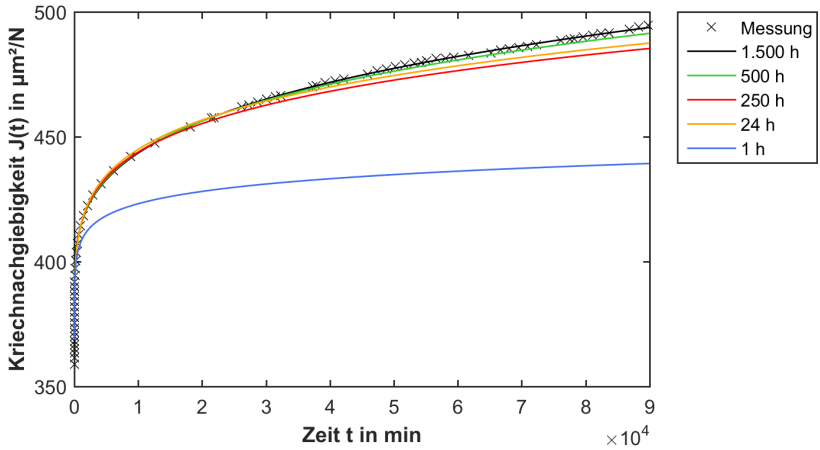


Abbildung 6.20: Regression und Extrapolation mit dem Findley-Modell (LY 1564)

Obwohl das Findley-Modell so wie der 3-Element-Festkörper nur drei Parameter aufweist, wird die Langzeitkriechkurve durch den Potenzansatz nahezu exakt abgebildet. Besonders die stetig steigende Kriechnachgiebigkeit zu längeren Belastungszeiten hin wird sehr gut wiedergegeben. Dadurch wird auch bei der Extrapolation des Modells fast zur Gänze die reale Kriechkurve nachgebildet, was in einer sehr geringen Abweichung von 1,49 % bei einer Anpassungszeit von 24 h resultiert. Dieser Wert ist kleiner als die Probenstreuung. Lediglich die Extrapolation bei einer Anpassungszeit von einer Stunde zeigt deutlich veränderte Werte und ist wie bei den anderen Modellen für die Vorhersage nicht mehr geeignet. Zum einen veranschaulicht dies, dass auch nicht maßgeblich erscheinende Messschwankungen vor allem zum Beginn der Kriechmessung einen erheblichen Einfluss auf die Modellbildung und das Verhältnis der Regressionskonstanten zueinander und damit auf die Extrapolationsfähigkeit haben. Zum anderen kann geschlossen werden, dass eine Messzeit von einer Stunde nicht ausreichend ist, um eine Vorhersage für längere Belastungszeiten zu treffen. Wie zuvor beschrieben, liegen diese Messschwankungen in anfänglichen Setzungserscheinungen der Probe, partiellen Molekülumlagerungen durch den metastabilen amorphen Zustand sowie maschinellen Messungenauigkeiten begründet, die besonders bei den kurzen Messzeitabständen zu Beginn der Messung stark ins Gewicht fallen. Demnach

ist ein gewisser Zeitraum notwendig, um eine stabile Modellbildung und damit einhergehend eine aussagekräftige Extrapolation zu ermöglichen. Die Anfangswerte dürfen jedoch nicht ausgeschlossen werden, da sie für den charakteristischen Verlauf der Kriechkurve und somit die Modellbildung essentiell sind.

Zusammenfassend sind zum Vergleich in Tabelle 6.6 von allen Modellen die prozentualen Abweichungen des extrapolierten Modellwerts vom Messwert bei 1.500 h abhängig von der Anpassungszeit angegeben. Ergebnisse, bei denen eine geringe Abweichung nur durch Zufall und nicht durch die Abbildung der Kriechkurve entstanden sind, sind grau hinterlegt. Dieser Vergleich der Modelle befindet sich für die restlichen Materialien im Anhang in Tabelle A.1 bis Tabelle A.6.

Tabelle 6.6: Prozentuale Abweichung des extrapolierten Modellwerts vom Messwert bei 1.500 h für die verschiedenen Modelle (LY 1564)

Anpassungszeit in h	Kelvin-Voigt 21 Elemente	Wieser	Sarabi	Findley
1.500	0,26	0,70	0,23	0,22
500	2,52	3,33	0,86	0,70
250	6,98	4,99	2,24	1,93
24	1,42	8,71	3,82	1,49
1	11,75	13,25	10,67	11,23

Insgesamt zeigt die vorliegende Evaluierung der viskoelastischen Modelle, dass mit dem verallgemeinerten Kelvin-Voigt-Modell bei ausreichender Elementanzahl zwar die Kriechkurve gut abgebildet werden kann, eine Extrapolation und somit Vorhersage von Langzeitmessungen ist jedoch nicht möglich. Erst die Umwandlung der linearen Retardationszeit in eine zeitabhängige Potenzfunktion führt zu einer sinnvollen Extrapolation der Kriechnachgiebigkeit. Sowohl das Sarabi- als auch das Findley-Modell liefern eine sehr gute Abbildungsgenauigkeit und Extrapolationsfähigkeit mit sehr kleinen Abweichungen in der Größenordnung der Probenstreuung. Da bei annähernd gleicher Extrapolationsfähigkeit das Sarabi-Modell einen Regressionsparameter mehr benötigt als das Findley-Modell, wird für die Auswertung der Kriechkurven im weiteren Verlauf der Arbeit das Findley-Modell ausgewählt.

Die Regression und Extrapolation des Findley-Modells in Bezug auf eine Langzeitmessung von 336 h für eine CFK-Probe in 90° ist in Abbildung 6.21 gezeigt. Es ist zu erkennen, dass der Potenzansatz auch diesen Kurvenverlauf sehr gut abbildet und mit 0,74 % Abweichung bei einer Hochrechnung von 24 h auf 336 h eine hervorragende Extrapolationsfähigkeit hat. Bei einer Anpassungszeit von einer Stunde ist wiederum eine erhebliche Differenz zu beobachten.

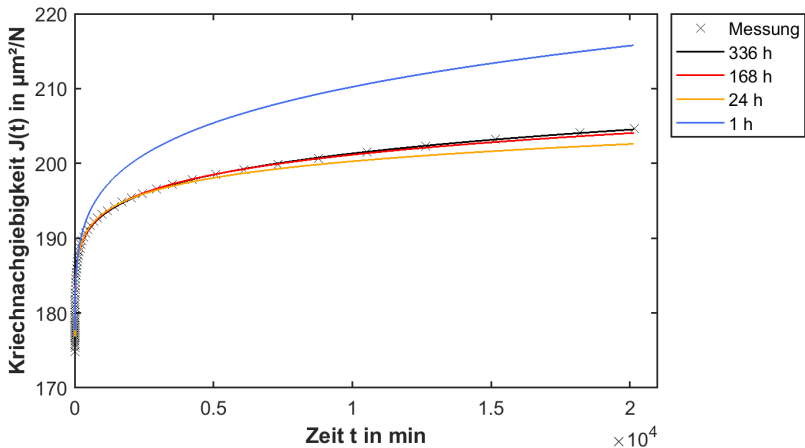


Abbildung 6.21: Regression und Extrapolation mit dem Findley-Modell (CFK 90°)

Diese Differenz bei einer Anpassungszeit von einer Stunde ist auch bei der CFK-Probe in 0° vorhanden, wie in Abbildung 6.22 zu sehen ist. Bezogen auf die Steifigkeit der Probe ist die Kriechneigung bei CFK 0° zu Beginn der Messung relativ hoch, um dann nahezu in einer Horizontalen zu enden. Die starke Krümmung kann durch das Findley-Modell nur bedingt abgebildet werden, was dazu führt, dass bei einer Extrapolation bei diesem Material die Kriechwerte nicht leicht unter- sondern überschätzt werden. Bei dem beschriebenen Kurvenverlauf zeigt das Wieser-Modell Vorteile, da es selbst zu einer frühen Annäherung an den Grenzwert neigt. Dennoch hat das Findley-Modell auch bei CFK 0° eine gute Extrapolationsfähigkeit.

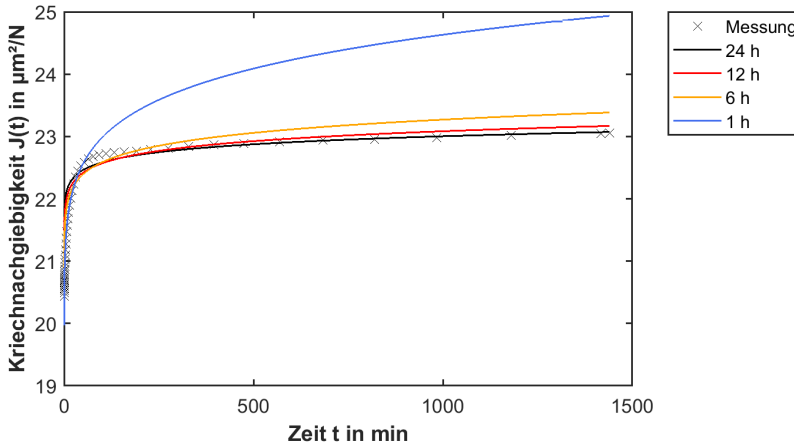


Abbildung 6.22: Regression und Extrapolation mit dem Findley-Modell (CFK 0°)

Aus der Evaluation der viskoelastischen Modelle folgt im Fazit, dass das verallgemeinerte Kelvin-Voigt-Modell mit 21 Parametern zwar zur Beschreibung einer Kriechkurve, aber nicht zur Extrapolation geeignet ist. Erst wenn das gesamte Retardationspektrum des jeweiligen Materials bekannt ist, kann das Modell sinnvoll eingesetzt werden. Daher wird es häufig zur Beschreibung von Masterkurven angewendet, die den gesamten Temperaturbereich unter- und oberhalb der Glasübergangstemperatur abdecken. Das Modell kann aufgrund seiner Differentialform besser in Konstitutivgleichungen eingebunden und so für strukturmechanische Berechnungen, besonders im FEM-Bereich, genutzt werden [12, 89, 90]. In Bezug auf die Abbildungsgenauigkeit zeigen die anderen Modelle durchgängig gute Ergebnisse, wobei das Wieser-Modell besser an steife als an weiche Materialien angepasst werden kann. Das Sarabi- und Findley-Modell haben eine ähnlich gute Extrapolationsfähigkeit inne, wobei das Findley-Modell marginal bessere Ergebnisse liefert. Da es darüber hinaus nur drei Parameter für die Regression benötigt, wird das Findley-Modell aufgrund der Kombination von sehr guten Ergebnissen und einer einfachen Nutzung bei geringem Aufwand als besonders geeignet für die Beschreibung des viskoelastischen Materialverhaltens im Kriechversuch angesehen.

Für das Findley-Modell sind die Parameterwerte der Regression für eine Anpassungszeit von 24 h für alle untersuchten Materialien in Tabelle 6.7 aufgelistet. Es handelt sich hierbei um den Mittelwert und die Standardabweichung aus jeweils drei Kriechkurven. Für die spätere Evaluierung des TTS-Prinzips sind für LY 1564 zusätzlich Messungen von 24 h bei den erhöhten Temperaturen 56 °C und 74 °C durchgeführt worden, die hier ebenfalls aufgelistet sind.

Tabelle 6.7: Parameter des Potenzansatzes bei 24 h für alle Materialien

Material	K_1 in 1/MPa	K_2 in 1/(MPa·s)	n
LY 1564	349,02 ± 1,61	25,19 ± 5,27	0,153 ± 0,017
LY 1564 56 °C	374,61 ± 1,67	40,00 ± 3,26	0,167 ± 0,007
LY 1564 74 °C	420,82 ± 6,36	41,44 ± 1,81	0,335 ± 0,002
LY 1568	391,05 ± 9,11	13,12 ± 0,54	0,390 ± 0,009
LY 556	431,66 ± 3,55	5,62 ± 1,57	0,320 ± 0,031
CFK 0°	15,13 ± 2,45	7,48 ± 0,60	0,030 ± 0,002
CFK 90°	151,99 ± 8,20	18,55 ± 11,26	0,100 ± 0,032

Der Parameter K_1 beschreibt den elastischen Verformungsanteil der Probe und entspricht somit der initialen Kriechnachgiebigkeit J_0 zum Zeitpunkt $t=0$ h, die in der Realität nicht gemessen werden kann, da die Spannung nicht ohne zeitliche Verzögerung aufgebracht werden kann. Um eine stoßhafte Belastung zu vermeiden, wird die Kraft mit einer Rampe angefahren. Nachdem die Probe eingeschwungen ist, wird der erste Messwert von der DMA nach 0,067 min bzw. 4 s ausgegeben. Durch die Regression des Potenzansatzes wird die initiale Kriechnachgiebigkeit der Kriechkurve erfassbar. Die Parameter K_2 und n beschreiben die viskoelastische Verformung und somit den Verlauf der Kriechkurve. Dabei gibt n an, wann der Grenzwert erreicht wird und K_2 ist ein Maß dafür, wieviel das Material bis zum Erzielen des Grenzwerts kriecht. Je größer der Parameter n , der zwischen null und eins liegt, ist, desto später wird der Grenzwert beziehungsweise der Endzustand des Kriechvorgangs erreicht. Je größer der Parameter K_2 ist, desto mehr kriecht das Material pro Zeiteinheit bis der Kriechvorgang abgeschlossen ist. Zusammen sind die Parameter ein Maß für die Kriechneigung des Materials.

Ein direkter Vergleich der Parameterwerte aus Tabelle 6.7 mit denen aus Tabelle 6.8, bei denen das Findley-Modell an Kriechkurven mit einer Belastungszeit von einer Stunde angepasst worden ist, macht aber wiederum deutlich, dass es sich bei den Parameterwerten lediglich um Regressionsergebnisse handelt. Es entstehen abhängig von der Dauer der Kriechkurve erhebliche Unterschiede in den Parameterwerten, was zu den gezeigten Abweichungen bei der Extrapolation führt. Dementsprechend sollte bei der Angabe von Parametersätzen der Modelle auch stets die verwendete Anpassungszeit mit aufgeführt werden. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird das Findley-Modell zur Anpassung und Extrapolation der Messwerte genutzt.

Tabelle 6.8: Parameter des Potenzansatzes bei 1 h für alle Materialien

Material	K₁ in 1/MPa	K₂ in 1/(MPa·s)	n
LY 1564	344,25 ± 9,78	29,23 ± 8,92	0,140 ± 0,022
LY 1568	376,14 ± 3,54	15,01 ± 0,90	0,385 ± 0,012
LY 556	402,59 ± 1,35	20,83 ± 7,19	0,178 ± 0,053
CFK 0°	17,63 ± 0,99	3,99 ± 1,43	0,095 ± 0,013
CFK 90°	148,71 ± 6,70	32,64 ± 8,39	0,052 ± 0,010

6.3 Abhängigkeit der viskoelastischen Eigenschaften von thermomechanischen Materialkennwerten

Zur detaillierten Diskussion der Kurvenverläufe und dem Vergleich der Materialien in Bezug auf die viskoelastischen Eigenschaften werden Kriechkurven bei einer Temperatur von 40 °C und einer Belastungszeit von einer Stunde verwendet. Wenn nicht anders gekennzeichnet stammen die Harzproben aus der Prüfgruppe 85 und die CFK-Proben aus der Prüfgruppe 3,10. Für jedes Material liegen mindestens drei Wiederholungsmessungen vor. Das zuvor ausgewählte Findley-Modell wird an die Messdaten angepasst, um kontinuierliche Kriechkurven zu erhalten und Messungenauigkeiten auszugleichen. Zusätzlich wird für die weitere Betrachtung der Kriechkurven ein Mittelwert sowie eine Standardabweichung der Wiederholungsmessungen gebildet. Hierfür stehen drei Möglichkeiten zur Verfügung. Die Berechnung kann auf Basis der zeitabhängigen Messwerte, der zeitabhängigen Modellwerte und der angepassten Modellparameter erfolgen. Das Ergebnis ist für das Harzsystem LY 1564 in Abbildung 6.23 zu sehen. Neben der gemittelten Kriechkurve ist die Standardabweichung in Form von zwei einhüllenden Kurven dargestellt.

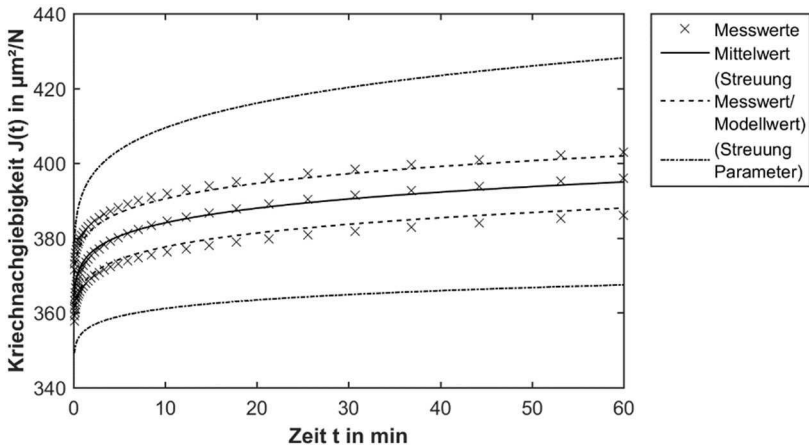


Abbildung 6.23: Mittelwert und Streuung der Kriechkurven von LY 1564

Es ist zu erkennen, dass der Mittelwert von allen drei Varianten gleich ist, was aus der hohen Abbildungsgenauigkeit des Potenzansatzes resultiert. So weisen auch die Messwerte und Modellwerte die gleiche Streuung auf. Wird jedoch die Streuung der Kriechkurven aus der Standardabweichung der entsprechenden Modellparameter berechnet, fällt diese wesentlich höher aus, als die Messdaten indizieren. Dieser Umstand ist darauf zurückzuführen, dass es sich bei den Parametern lediglich um Regressionswerte handelt. Eine scheinbar nur leichte Veränderung in der Kriechkurve kann zu verhältnismäßig starken Schwankungen der Parameterwerte führen. Besonders das Zusammenspiel von K_2 und n ist hiervon betroffen. Erst die geeignete Kombination der Parameter führt zur exakten Beschreibung der Kriechkurven, weshalb die Berechnung der Standardabweichung für jeden einzelnen Parameterwert aufgrund der Fehlerfortpflanzung eine höhere Gesamtabweichung der Kriechkurven zur Folge hat. Die in Abbildung 6.24 dargestellten Mittelwerte und Streuungen der CFK-Proben in 0° verdeutlichen, dass die Mittelwerte des Modells leicht von der Mittelwertkurve der Messwerte abweichen, wenn das Modell den Verlauf der Kriechkurve aufgrund deren hohen Steifigkeit nicht exakt abbilden kann.

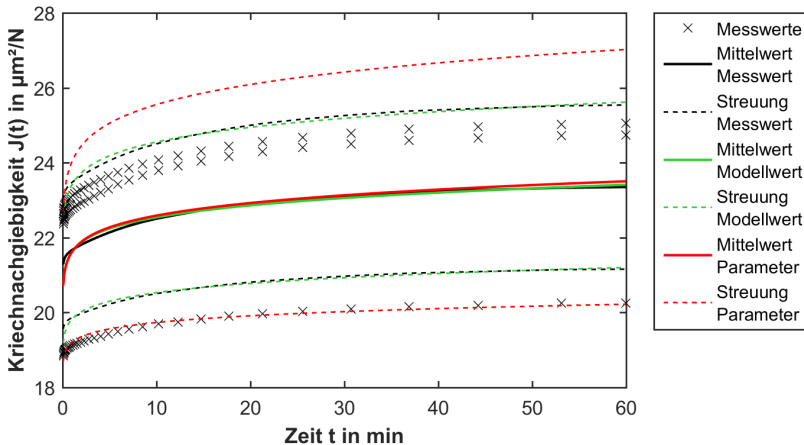


Abbildung 6.24: Mittelwert und Streuung der Kriechkurven von CFK 0°

Für die weitere Betrachtung wird die Mittelwertkurve aus den Modellwerten ausgewählt, da so Messschwankungen der Kurven eliminiert und die Anzahl der Datenpunkte frei wählbar ist. Die Abbildungsgenauigkeit gegenüber den Messkurven ist bei allen Materialien ausreichend. Die Streuung wird aufgrund besserer Übersichtlichkeit in den nachfolgenden Graphen nicht mehr angezeigt.

Ein Vergleich der Harzsysteme in Abbildung 6.25 zeigt, dass die Kriechneigung der Duromere sehr unterschiedlich ist. Hierbei differieren die viskoelastischen Eigenschaften nicht nur in der Höhe der initialen Kriechnachgiebigkeit, sondern auch der anschließende Verlauf der Kriechkurve und der entsprechend zu erwartende Grenzwert weichen signifikant voneinander ab.

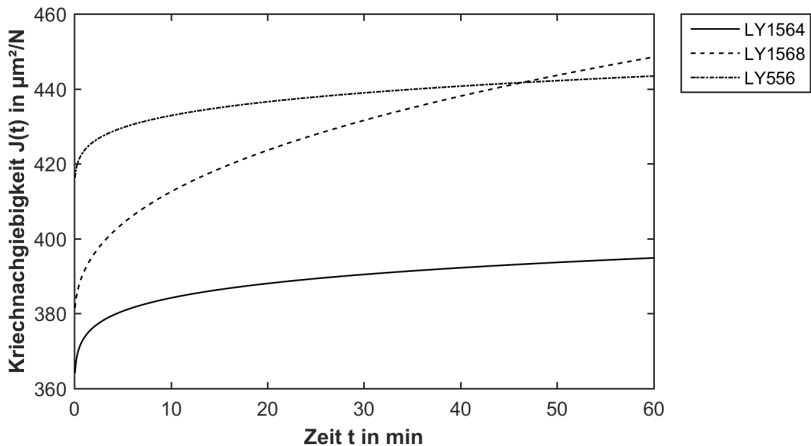


Abbildung 6.25: Vergleich der Kriechkurven der Harzsysteme LY 1564, LY 1568 und LY 556

So zeigen die Harzsysteme LY 1564 und LY 556 bei unterschiedlichen Startwerten nahezu den gleichen Kurvenverlauf. Die Kriechnachgiebigkeit von LY 1568 hingegen ist zu Beginn ähnlich niedrig wie LY 1564. Das Material hat aber eine derart starke Kriechneigung, dass nach knapp einer Stunde die Kriechnachgiebigkeit bereits höher ist als die von LY 556. Die Ergebnisse verdeutlichen, dass die Kriechneigung

eines Materials nur über einen Verlauf und nicht über einen einzelnen Kriechnachgiebigkeitswert charakterisiert werden kann. Würde zum Beispiel in dem vorliegenden Fall nur die Kriechnachgiebigkeit am Ende der einstündigen Messung betrachtet werden, könnte fälschlicherweise angenommen werden, dass die Harzsysteme LY 1568 und LY 556 eine vergleichbare Kriechneigung haben.

In Abbildung 6.26 ist ein Vergleich der Kriechkurven vom reinen Duromer LY 1564 und den aus dem Harzsystem hergestellten CFK-Proben in 0° und 90° zu sehen. Es ist eindeutig die verstärkende Wirkung der unidirektionalen Fasern zu erkennen, die in einer beträchtlichen Reduzierung der Kriechneigung resultiert, wobei bei einer Belastung in Faserrichtung die Verstärkung wesentlich besser ausgenutzt wird. Bei CFK-Proben in 90° wird eine Halbierung der Kriechneigung erreicht, wohingegen bei CFK in 0° nur noch ein Bruchteil der ursprünglichen Kriechneigung des Harzsystems vorhanden ist. Die Versteifung hat sowohl Einfluss auf die initiale Kriechnachgiebigkeit als auch auf den Kurvenverlauf, der wesentlich flacher ausfällt.

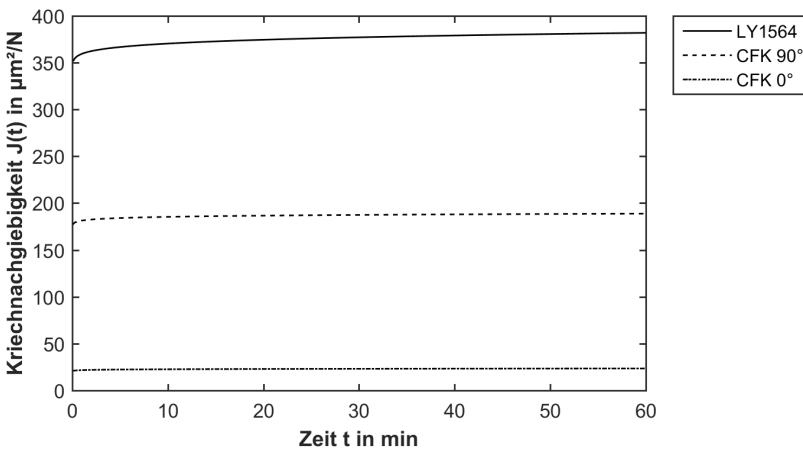


Abbildung 6.26: Vergleich der Kriechkurven vom Harzsystem LY 1564 und CFK in 0° und 90°

Beruhend auf diesen Beobachtungen soll in den nachfolgenden Kapiteln untersucht werden, wovon der Kurvenverlauf der Kriechneigung und somit die viskoelastischen

Eigenschaften der Materialien abhängig sind. Hierzu werden entsprechende Korrelationen mit den diskutierten thermomechanischen Kennwerten tiefgreifend analysiert. Auf Grundlage der Abhängigkeiten von Biegemodul, Faserorientierung und Faservolumengehalt, Faser-Matrix-Haftung sowie Glasübergangstemperatur und Wärmeformbeständigkeit wird gezeigt, wie mithilfe dieser Kennwerte eine erste Abschätzung der Kriechneigung erfolgen kann.

6.3.1 Biegemodul

Wie bereits zuvor diskutiert, entspricht die initiale Kriechnachgiebigkeit J_0 dem elastischen Verformungsanteil der Kriechneigung von viskoelastischen Werkstoffen. Da die Kriechnachgiebigkeit von der Definition her dem inversen Modul entspricht (siehe Formel (2.3) und (2.4)), kann argumentiert werden, dass J_0 der Kehrwert des Biegemoduls aus der Kurzzeitprüfung ist [15, 25]. In vielen Fällen wird der Modul aus der quasistatischen Prüfung sogar direkt als Startwert der Kriechkurve in den entsprechenden viskoelastischen Modellen eingesetzt, da dieser im Kriechversuch nicht gemessen werden kann und die Extrapolation der Kriechkurven auf den Zeitpunkt $t=0$ h anfällig ist, weil gerade zu Beginn des Versuchs Messunsicherheiten auftreten [11, 24].

Um die Annahme zu überprüfen, werden der Kehrwert des in Kapitel 5.1 diskutierten Biegemoduls sowohl mit dem Regressionsparameter K_1 des Potenzansatzes als auch mit dem ersten Messwert der Kriechkurve verglichen. Die Ergebnisse befinden sich für alle Materialien in Tabelle 6.9.

Tabelle 6.9: Vergleich Biegemodul und Kriechnachgiebigkeit

Material	Kehrwert Biegemodul in $\mu\text{m}^2/\text{N}$	K_1 in $\mu\text{m}^2/\text{N}$	1. Messwert in $\mu\text{m}^2/\text{N}$
LY 1564	$309,12 \pm 15,95$	$344,25 \pm 9,78$	$363,68 \pm 5,77$
LY 1568	$328,41 \pm 13,43$	$376,14 \pm 3,54$	$375,75 \pm 3,98$
LY 556	$416,32 \pm 15,53$	$402,59 \pm 1,35$	$414,50 \pm 5,55$
CFK 0°	$9,68 \pm 0,30$	$17,63 \pm 0,99$	$21,28 \pm 1,72$
CFK 90°	$139,80 \pm 6,32$	$148,71 \pm 6,70$	$177,92 \pm 2,67$

Wie zu erwarten, liegen die Werte für den Modellparameter K_1 unterhalb des ersten Messwerts. Im Verhältnis zu der sehr kurzen Zeitspanne von nur 4 s zwischen den beiden Werten ist hier eine merkliche Kriechänderung zu beobachten, die den steilen Verlauf der Kriechkurve zum Beginn der Messung widerspiegelt. Beim Harzsystem LY 1568 ist kein Unterschied festzustellen, was an der durch Messschwankungen beeinflussten Regression und der anschließenden Mittelwertbildung liegt.

Der inverse Biegemodul stimmt in erster Näherung gut mit der Kriechnachgiebigkeit zum Beginn der Kriechkurve überein. Nichtsdestotrotz befindet er sich meist ca. 10 % unterhalb der initialen Kriechnachgiebigkeit J_0 beziehungsweise dem Modellparameter K_1 , weshalb die Kriechneigung der Materialien unterschätzt wird. Bei CFK in 0° entspricht der Kehrwert des Biegemoduls sogar nur knapp der Hälfte von K_1 . Die Abweichung kann mehrere Gründe haben. Zum einen findet die quasistatische Biegeprüfung auf einer anderen Prüfmaschine statt und die Probeneinspannung hat einen anderen Radius. Zum anderen wird die Biegeprüfung bei Raumtemperatur und einer definierten Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min durchgeführt. Die Kriechprüfung hingegen findet bei 40°C statt und die Prüfgeschwindigkeit, mit der die konstante Last in der DMA aufgebracht wird, ist leider unbekannt. Die Umsetzung eines Kriechversuchs in der Universalprüfmaschine von Zwick mit den Testparametern der Biegemodulprüfung wird hier voraussichtlich zu einer besseren Übereinstimmung der Kennwerte führen.

Dennoch ermöglicht der inverse Biegemodul eine erste Einschätzung über die Höhe der Kriechneigung eines Materials. Wie aber besonders der Vergleich der Harzsysteme gezeigt hat, kann der Verlauf der Kriechnachgiebigkeit nicht allein durch den Modul der Materialien erklärt werden, da sonst ein hoher Modul nicht nur eine geringe initiale Kriechnachgiebigkeit sondern auch einen flachen Kriechverlauf zur Folge haben müsste. Die Zusammenhänge des Kriechnachgiebigkeitsverlaufs werden vertieft in Kapitel 6.3.4 im Anschluss an die nun folgende Betrachtung des Faserverstärkungseinflusses diskutiert.

6.3.2 Faserorientierung, Faservolumengehalt

Der in Abbildung 6.27 in schwarz dargestellte Kurvenverlauf der Kriechneigung von CFK 0° stellt einen Sonderfall dar. Der prozentuale Kriechanstieg zu Beginn der Messung ist im Vergleich zur Steifigkeit der Probe und dem restlichen sehr flachen, nahezu stagnierenden Verlauf der Kriechkurve übermäßig groß. Um diesen Effekt zu erklären, werden zwei Theorien aufgestellt.

Zum einen haben die Proben herstellungsbedingt eine dünne Reinharzschicht an der Oberfläche. Bei der Biegebelastung wird zunächst diese Schicht beim Kriechen verformt, bis die Belastung vollständig von den Fasern aufgenommen wird. So würde die hohe Kriechneigung zum Beginn der Messung auf die Harzschicht hinweisen und der weitere Verlauf entspricht der geringen Kriechneigung der Faserverstärkung in 0° , die allein für die Auslegungsberechnung der Strukturbauteile relevant ist.

Zum anderen wird beim Biegekriechversuch besonders bei den gewählten Probenabmessungen ein kleiner Teil der Belastung in eine Schubverformung umgesetzt. So könnte eine Scherbeanspruchung in der Harzmatrix zwischen den Fasern für eine erhöhte Kriechneigung verantwortlich sein, bis die Spannung vollständig von der Faserverstärkung aufgenommen wird. Dieser Effekt ist sogar bei der Auswahl der Biegeprüfung für den Kriechversuch beabsichtigt gewesen, um durch die Scherung den Einfluss der Faser-Matrix-Haftung auf die Kriechneigung zu untersuchen.

Um die Theorien zu validieren, werden bei CFK-Proben mit 3,2 mm Dicke von beiden Seiten die Oberflächen abgeschliffen, sodass die Kohlenstofffasern an der Oberfläche frei liegen und eine finale Dicke von 3,0 mm erhalten wird. Zum Vergleich werden unveränderte CFK-Proben mit 3,0 mm Dicke getestet. Die Mittelwerte und Streuungen der Ergebnisse sind in Abbildung 6.27 zu sehen.

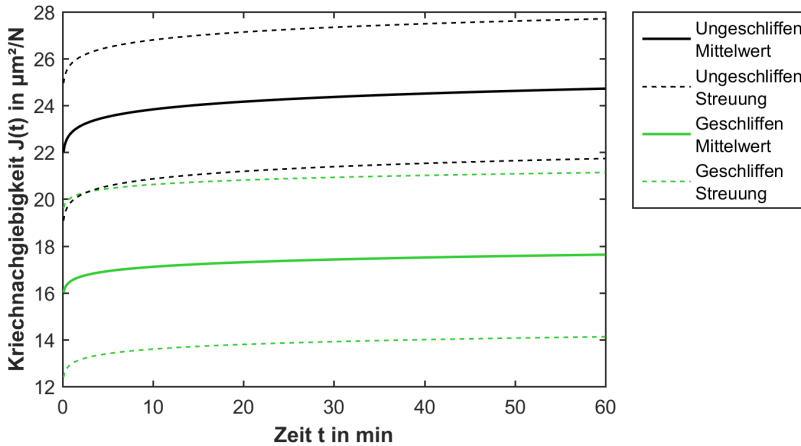


Abbildung 6.27: Kriechkurven von CFK 0°

Der Vergleich der geschliffenen und ungeschliffenen Proben zeigt auf, dass es sich um eine Kombination der genannten Effekte handeln muss. Durch das Abschleifen der Harzschicht an der Probenoberfläche wird die Kriechnachgiebigkeit der CFK-Proben signifikant reduziert. Der generelle Kurvenverlauf mit der verhältnismäßig großen Kriechsteigung zum Beginn bleibt jedoch erkennbar erhalten. Zusätzlich ist zu erkennen, dass die CFK-Proben in 0° mit über 10 % eine relativ hohe Streuung aufweisen. Zusammen mit der anschaulichen Darstellung der Richtungsabhängigkeit der Faserverbundeigenschaften aus dem Polardiagramm in Abbildung 2.1 verdeutlicht die hohe Streuung, dass bei einer unidirektionalen Faserorientierung in 0° sowohl leichte Ondulationen in der Probe als auch die Ausrichtung der Probe in der 3-Punkt-Biegeklammer einen großen Einfluss auf die Ergebnisse des Kriechversuchs haben. Zudem liegt die Auslenkung der DMA bei den hochsteifen Proben bei lediglich ungefähr 30 µm, was Messunsicherheiten nicht ausschließen lässt. Aus diesem Grund wird die Kriechnachgiebigkeit von 0°-Laminaten, besonders unter Zugbeanspruchung, in anderen Arbeiten als vernachlässigbar klein eingestuft und für Laminatberechnungen in Faserrichtung vereinfacht der elastische Kennwert angenommen [16, 86]. In dieser Arbeit werden die viskoelastischen Eigenschaften der CFK-Proben in

0° weiter untersucht, wobei die Ergebnisse aufgrund der genannten Punkte kritisch hinterfragt werden und das Material als ein Sonderfall betrachtet wird.

Im Gegensatz dazu ähnelt der in Abbildung 6.28 in schwarz dargestellte Kriechverlauf der CFK-Proben in 90° den Kriechkurven der Harzsysteme. Durch die verstärkende Wirkung der Kohlenstofffasern ist die Kriechneigung aber ungefähr um die Hälfte reduziert. Das Abschleifen der Harzschicht führt zu keiner signifikanten Veränderung des Kurvenverlaufs, wie in Abbildung 6.28 zu sehen ist. Die Kriechkurve wird lediglich zu einer leicht niedrigeren Kriechnachgiebigkeit hin verschoben, da sich nun die Fasern an der Oberfläche befinden. Bei der Probenbeanspruchung quer zur Faserrichtung wird die Versteifung des Materials nicht mehr direkt durch die hervorragenden mechanischen Fasereigenschaften erzielt, sondern die Fasern stellen vielmehr einen rein elastischen Füllstoff dar, durch dessen Einsatz ein geringerer Anteil kriechender Matrix vorhanden ist.

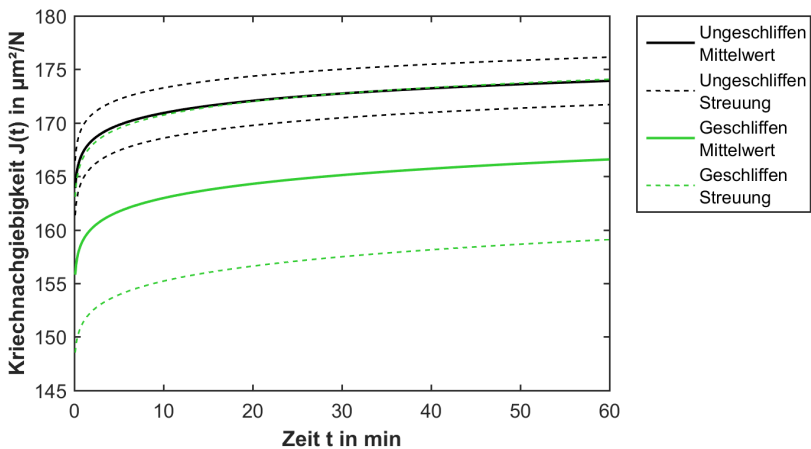


Abbildung 6.28: Kriechkurven von CFK 90°

In einem nächsten Schritt wird evaluiert, ob die Kriechneigung der Faserverbundproben mithilfe der aus der Modulberechnung bekannten Mischungsregeln vorhergesagt werden kann, wenn die Kriechneigung des entsprechenden Harzsystems bekannt ist.

Zu diesem Zweck wird bei den bekannten Mischungsregeln der Modul des Harzsystems E_M in Gleichung (2.1) durch einen zeitabhängigen Kriechmodul $E_M(t)$ ersetzt [23], indem der Kehrwert der Kriechnachgiebigkeit $J(t)$ gebildet wird. Durch die Addition des rein elastischen Fasermoduls E_F und des zeitabhängigen Matrixmoduls in Anteilen vom Faservolumengehalt φ wird der zeitabhängige Kriechmodul in Faserrichtung $E_{\parallel}(t)$ berechnet, der dann wiederum in eine Kriechnachgiebigkeit umgewandelt werden kann, um die Kriechkurve $J_{\parallel}(t)$ des Faserverbunds in 0° zu erhalten.

$$E_{\parallel}(t) = \varphi E_F + (1 - \varphi) E_M(t) \quad (6.4)$$

Der Modul der Kohlenstofffaser wird aus dem Datenblatt [72] entnommen und beträgt 240 GPa. Wie bereits bei der Betrachtung der Kriechabhängigkeit vom Biegemodul diskutiert wurde, bestehen bei der Messung des Moduls in der Universalprüfmaschine von Zwick und der DMA nicht zu vernachlässigende Unterschiede, die aber mit einem Proportionalitätsfaktor ineinander umgerechnet werden können [91]. Dieser bereits in der Literatur diskutierte proportionale Zusammenhang kann auch in dieser Arbeit festgestellt werden und führt zu einer Reduzierung des E-Moduls der Kohlenstofffaser auf ≈ 110 GPa für die Messung in der DMA. Ohne diese Umrechnung würde es aufgrund des hohen E-Moduls der Fasern zu einer erheblichen Unterschätzung der Faserverbundkriechneigung in der DMA kommen. Als Faservolumengehalt wird ein gemittelter Wert von 56 % für die Prüfgruppe 3,10 angesetzt.

Ein Vergleich der berechneten und gemessenen Kriechkurven für CFK in Faserrichtung ist in Abbildung 6.29 abgebildet. Eine starke Vergrößerung der berechneten Kriechkurve zeigt, dass es sich hier um keine Horizontale handelt, sondern der Kriechanstieg nur sehr gering ausfällt. Da die Mischungsregel keine Harzschicht an der Oberfläche der Probe abbilden kann, liegt das Ergebnis der Berechnung wesentlich näher an der Kriechnachgiebigkeit der geschliffenen CFK-Probe. Die initiale Kriechnachgiebigkeit ist sogar nahezu identisch. Der weitere Kriechverlauf fällt jedoch wesentlich flacher aus. Da die Mischungsregel für eine einaxiale Zugbeanspruchung ausgelegt ist, wird die erhöhte Kriechneigung durch die Scherbeanspruchung

der Matrix ebenfalls nicht abgebildet. Hier ist eine erheblich komplexere strukturelle mechanische Berechnung notwendig. Dennoch wird mit dieser einfachen Mischungsregel die Kriechneigung von unidirektionalen Faserverbunden in Faserrichtung sehr gut für eine erste Abschätzung vorhergesagt.

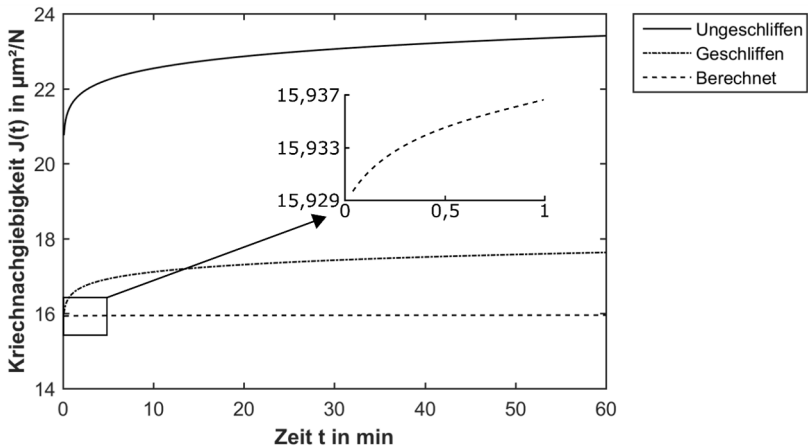


Abbildung 6.29: Gemessene und mit Mischungsregel berechnete Kriechkurven von CFK 0°

Für die Berechnung des zeitabhängigen Moduls quer zur Faserrichtung $E_{\perp}(t)$ wir analog in Gleichung (2.2) der einfachen Mischungsregel der elastische Modul der Matrix durch das zeitabhängige Pendant ersetzt [23].

$$E_{\perp}(t) = \frac{E_M(t)}{\varphi \left(\frac{E_M(t)}{E_F} \right) + (1 - \varphi)} \quad (6.5)$$

Die Dehnungsüberhöhung der Matrix bei der Beanspruchung in 90° zur Faserrichtung kann dahingehend berücksichtigt werden, dass die Querkontraktion der Matrix ν_M mit einbezogen und so ein erhöhter Matrixmodul $E_M^*(t)$ für die Berechnung erhalten wird [23].

$$E_{\perp}(t) = \frac{E_M^*(t)}{\varphi * \left(\frac{E_M^*(t)}{E_F} \right) + (1 - \varphi)} \text{ mit } E_M^*(t) = \frac{E_M(t)}{1 - \nu_M^2} \quad (6.6)$$

In vielen auf die Strukturmechanik der Faserverbunde fokussierten Arbeiten wurde diese Mischungsregel weiterentwickelt und zur besseren Abbildung der Messwerte Korrekturfaktoren eingeführt. Zum einen ist hier die Mischungsregel von Puck zu nennen [92].

$$E_{\perp}(t) = \frac{E_M^*(t)(1 + 0,85\varphi^2)}{\varphi \left(\frac{E_M^*(t)}{E_F} \right) + (1 - \varphi)^{1,25}} \text{ mit } E_M^*(t) = \frac{E_M(t)}{1 - \nu_M^2} \quad (6.7)$$

Zum anderen hat Brintrup in seiner Arbeit gezeigt, dass mit der Mischungsregel von Tsai-Halpin und einer Festlegung des Korrekturfaktors auf $g=0,2$ der Kriechmodul eines Glasfaserverbundkunststoffs sehr gut aus den Konstituenten berechnet werden kann [23].

$$E_{\perp}(t) = \frac{E_M(t)(1 + gp\varphi)}{(1 - p\varphi)} \text{ mit } p = \frac{E_F/E_M(t) - 1}{E_F/E_M(t) + g}, g = 0,2 \quad (6.8)$$

Im Vergleich dazu hat Krimmer auf Basis einer mikromechanischen Modellierung einer repräsentativen Einheitszelle eine Mischungsregel erarbeitet, die gänzlich ohne Korrekturfaktoren auskommt [93].

$$E_{\perp}(t) = \frac{2E_M(t)}{\sqrt{3}} \left[\frac{\sqrt{3}}{2} - \sqrt{g} - \frac{\pi}{2E_M^*(t)} + \frac{\frac{\pi}{2} + \arctan\left(\frac{\sqrt{g}E_M^*(t)}{\sqrt{1-gE_M^*(t)^2}}\right)}{E_M^*(t)\sqrt{1-gE_M^*(t)^2}} \right] \quad (6.9)$$

mit $E_M^*(t) = 1 - \frac{E_M(t)}{E_F}$ und $g = 2\sqrt{3}\frac{\varphi}{\pi}$

Mit allen aufgeführten Mischungsregeln wird die Kriechnachgiebigkeit eines kohlenstofffaserverstärkten Faserverbands quer zur Faserrichtung berechnet. Hierbei wird, Bezug nehmend auf die Arbeit von Krimmer, der mit einem vergleichbaren Epoxidharzsystem gearbeitet hat, eine Querkontraktion der Matrix von $\nu_M=0,37$ angesetzt. Die Ergebnisse der Berechnungen sind zusammen mit der gemessenen Kriechkurve in Abbildung 6.30 dargestellt.

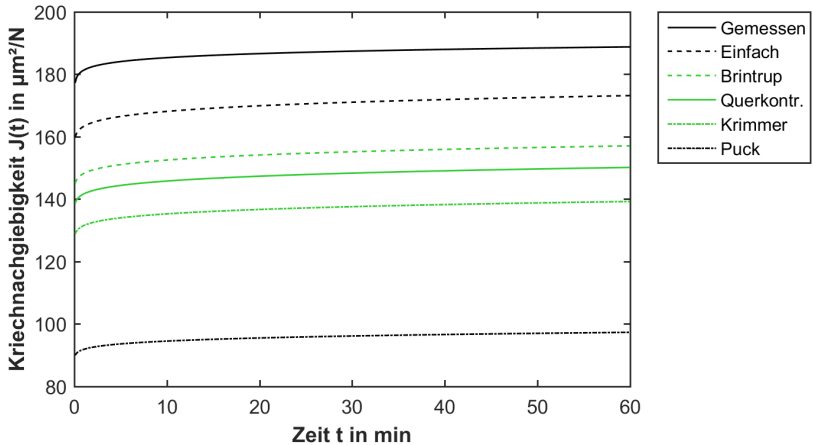


Abbildung 6.30: Gemessene und mit Mischungsregeln berechnete Kriechkurven von CFK 90°

Alle berechneten Kriechkurven liegen unterhalb den gemessenen Kriechwerten. Eine leichte Unterschätzung der Kriechneigung beruht auch hier darauf, dass die Modelle keine Harzschicht an der Oberfläche des Materials vorsehen. Weiterhin entsteht ein Unterschied dadurch, dass bei der Biegeprüfung die Dehnungsüberhöhung der Matrix bei weitem nicht so stark zum Tragen kommt wie unter Zugbeanspruchung. Dementsprechend wird die Diskrepanz zwischen Messung und Berechnung größer, je mehr die Querkontraktion und somit die Dehnungsüberhöhung in der Mischungsregel berücksichtigt wird. Aus diesem Grund liefert die einfache Mischungsregel hier die beste Vorhersage für die Kriechneigung quer zur Faserrichtung, die ebenfalls wie parallel zur Faserrichtung sehr gut zur Einschätzung der Kriechnachgiebigkeit des unidirektionalen Faserverbands geeignet ist.

Neben der Faserorientierung hat auch der Faservolumengehalt einen wesentlichen Einfluss auf die Kriechnachgiebigkeit des Faserverbands. Wie bei der Probenherstellung diskutiert, haben die CFK-Proben einen höheren Faservolumengehalt je dünner die Probe ist. Die Abhängigkeit vom Faservolumengehalt wird evaluiert, indem Kriechversuche für CFK-Proben aus jeder Prüfgruppe durchgeführt werden. Den Prüfgruppen kann jeweils ein gemittelter Faservolumengehalt zugeordnet werden. Die Mittelwerte und dazugehörigen Streuungen der Kriechkurven sind für CFK 0° in Abbildung 6.31 und für CFK 90° in Abbildung 6.32 zu finden.

Die Abhängigkeit der Kriechneigung vom Faservolumengehalt ist für beide Faserorientierungen eindeutig erkennbar. Je höher der Faservolumengehalt der Probe ist, desto geringer ist die resultierende Kriechnachgiebigkeit. Der Einfluss ist bei der Beanspruchung quer zur Faserrichtung größer, da in diesem Fall das Kriechen matrixdominiert ist und somit ein geringerer Matrixgehalt eine geringere Kriechneigung zur Folge hat. Im Gegensatz dazu ist die Kriechneigung in Faserrichtung weniger vom Faservolumengehalt abhängig. Der Effekt wird zum Teil von der Streuung überdeckt, die bei CFK-Proben in 0° bereits bei kleinen Abweichungen in der Faserorientierung sehr hoch ausfällt. Die Abhängigkeit vom Faservolumengehalt kann durch dessen Anpassung in den Mischungsregeln ebenfalls berechnet werden.

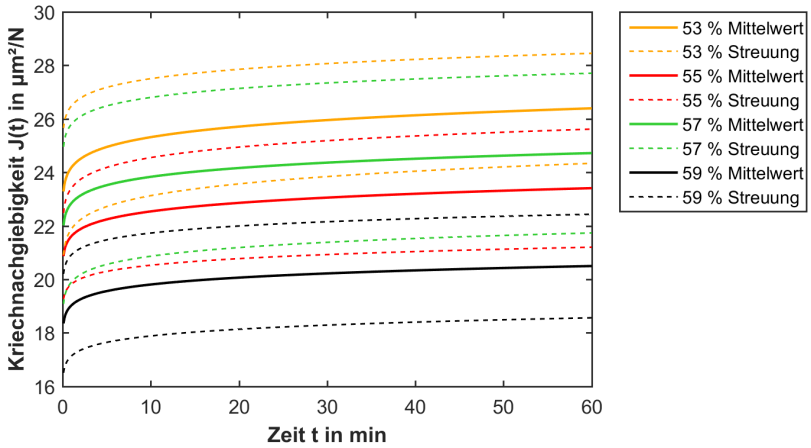


Abbildung 6.31: Kriechkurven von CFK 0° in Abhängigkeit des Faservolumengehalts

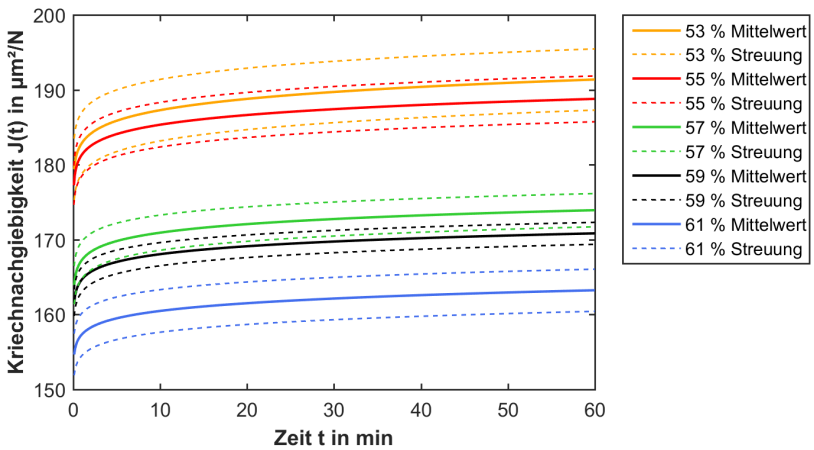
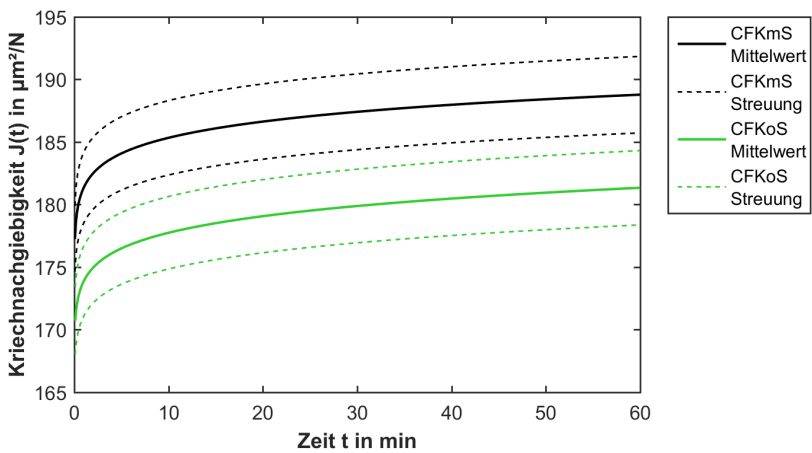
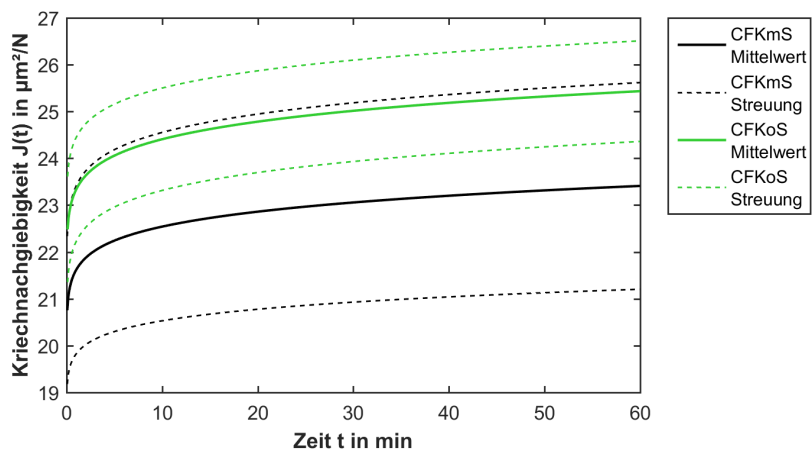


Abbildung 6.32: Kriechkurven von CFK 90° in Abhängigkeit des Faservolumengehalts

6.3.3 Faser-Matrix-Haftung

Es ist zu erwarten, dass durch eine erhöhte Faser-Matrix-Haftung die Kriechneigung der Faserverbunde verringert wird, da die Interphase und damit die Kraftübertragung

in die Fasern verstärkt und somit ein Abgleiten an der Grenzfläche verhindert wird. Um diesen Einfluss beobachten zu können, werden CFK-Proben mit und ohne Schlichte getestet. Die Mittelwerte und Standardabweichungen der Ergebnisse sind für CFK 0° in Abbildung 6.33 und für CFK 90° in Abbildung 6.34 zu sehen.



Bei der Betrachtung der beiden Graphiken scheinen die Aussagen widersprüchlich zu sein. Wird der Faserverbund in Faserrichtung belastet, weisen die Proben mit Schlichte eine geringere Kriechnachgiebigkeit auf. Bei einer Belastung 90° zur Faserrichtung kriechen hingegen die Proben ohne Schlichte weniger. Die Ergebnisse können nicht mit der Faser-Matrix-Haftung erklärt werden. Bereits die Ergebnisse des Fibre-Push-Out-Tests haben gezeigt, dass zwischen den Proben mit und ohne Schlichte kein nennenswerter Unterschied in der Faser-Matrix-Haftung besteht. Ebenso haben die Proben in der quasistatischen Biegeprüfung im Rahmen der Streuung den gleichen Biegemodul.

Eine Begründung der Messergebnisse kann hingegen über die Faserverteilung erfolgen. Bei der Probenherstellung bilden die Rovings ohne Schlichte Wirrfasern aus (siehe Abbildung 4.4), die zur Folge haben, dass in den 0° -Proben weniger Fasern in Belastungsrichtung vorliegen. Da besonders die mechanischen Eigenschaften der unidirektionalen Faserverbunde in 0° anfällig für leichte Änderungen in der Faserorientierung sind, führen die Wirrfasern zu einer erhöhten Kriechneigung der CFK-Proben ohne Schlichte. Bei einer Belastung 90° zur Faserrichtung liegen hingegen nun ein Teil der Fasern in Belastungsrichtung, wodurch die Kriechnachgiebigkeit der Proben herabgesetzt wird.

Dementsprechend wird die eventuell vorhandene aber in diesem Fall sehr geringe Wirkung der Faser-Matrix-Haftung auf die Kriechneigung von anderen Effekten überlagert, sodass hier keine Aussage über diesen Einfluss getroffen werden kann. Dennoch ist die indirekte Auswirkung durch die Wirrfaserbildung nicht zu vernachlässigen.

6.3.4 Glasübergangstemperatur, Wärmeformbeständigkeit

Wie der Vergleich der Kriechkurven von den verschiedenen Materialien gezeigt hat, kann der Modul der Werkstoffe lediglich die initiale Kriechnachgiebigkeit angeben. Der darauffolgende Verlauf der Kriechneigung, der unabhängig vom Modul bei den

Materialien ebenfalls stark divergiert, muss demnach noch von weiteren Faktoren abhängig sein. Werden lediglich die drei Harzsysteme betrachtet, kann der Verlauf der Kriechneigung mit der Glasübergangstemperatur korreliert werden. Je höher der T_g desto flacher ist die resultierende Kriechkurve. Dieser Zusammenhang ist jedoch rein qualitativ. So liegt bei einer T_g -Differenz von 50 °C zwischen LY 1564 und LY 1568 ein erheblicher Unterschied in der Kriechneigung vor. Die Harzsysteme LY 1564 und LY 556 weisen hingegen eine T_g -Differenz von über 70 °C auf und haben nahezu denselben Kriechverlauf inne. Zusätzlich kann mit der Glasübergangstemperatur nicht die verminderte Kriechnachgiebigkeit der Faserverbundproben begründet werden, da sie den gleichen T_g wie das entsprechende Harzsystem innehaben.

Wird anstelle des reinen T_g -Werts die gesamte Messkurve der dynamisch-mechanischen Analyse analysiert, können wesentlich mehr Zusammenhänge erkannt werden. Wie die Untersuchungen zur Wärmeformbeständigkeit in Kapitel 5.2 gezeigt haben, ist die Temperaturabhängigkeit des Speichermoduls am höchsten, wenn die Glasübergangstemperatur niedrig ist. Indem der Temperaturbereich unterhalb von T_{max} betrachtet wird, kann für diesen Zusammenhang eine Steigung des Speichermoduls in %/K eingeführt werden. Mithilfe dieser Kenngröße wird die Wärmeformbeständigkeit der Materialien unabhängig von der Glasübergangstemperatur evaluiert, wobei die Veränderungen durch die Faserverstärkung mit einbezogen werden.

Werden unter diesem Aspekt die bereits diskutierten Harzvergleiche in Bezug auf die Kriechkurven bei 40 °C und die dynamisch-mechanische Analyse in Abbildung 6.35 direkt gegenübergestellt, so ist zu erkennen, dass ein hoher Speichermodulabfall pro Kelvin mit einem steilen Verlauf der Kriechneigung einhergeht, wie es besonders am Harzsystem LY 1568 zu erkennen ist. Ebenso findet sich der ähnliche Verlauf der Kriechkurven von LY 1564 und LY 556 in einer annähernd gleichen Steigung des temperaturabhängigen Speichermoduls wieder. Zusätzlich zum direkten Harzvergleich in Abbildung 6.35 haben die Faserverbundproben eine stark reduzierte Temperaturabhängigkeit des Speichermoduls, was sich mit der verringerten Kriechneigung deckt.

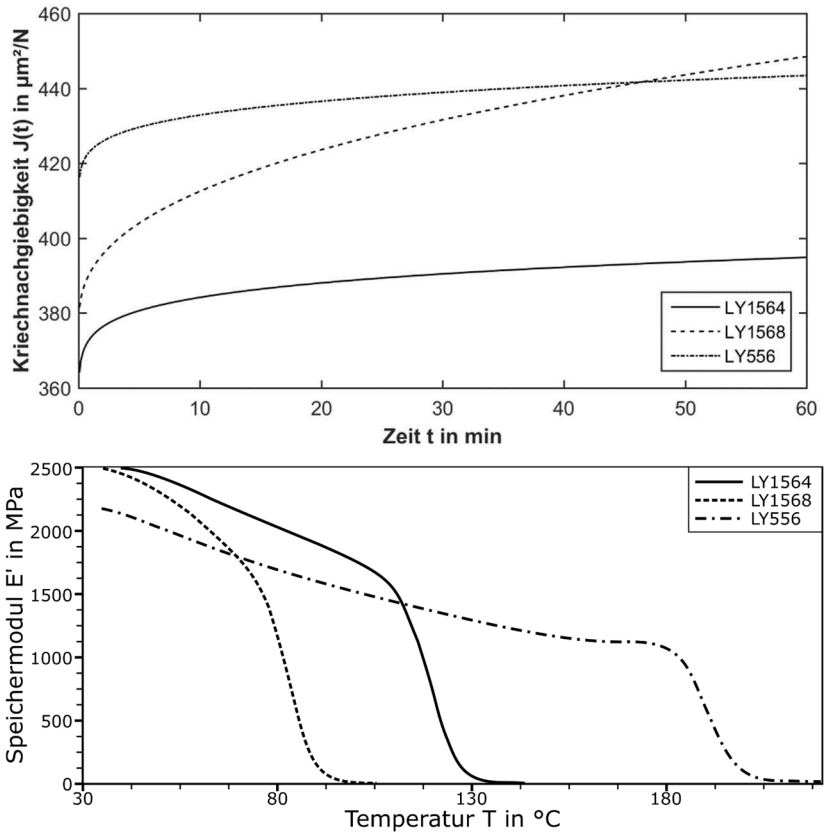


Abbildung 6.35: Vergleich der Kriechkurven (oben) und Speichermodulkurven (unten) der Harzsysteme

Um die Kriechneigung und den Speichermodulabfall quantitativ miteinander vergleichen zu können, wird die Kriechnachgiebigkeitsdifferenz $\Delta J(1 \text{ h})$ zwischen dem ersten Messwert und dem Kriechwert nach einer Stunde gebildet und auf den ersten Messwert bezogen. So wird die prozentuale Kriechneigung der Materialien nach der elastischen Verformung unabhängig von der Höhe der initialen Kriechnachgiebigkeit erhalten. Die Ergebnisse sind zusammen mit dem Speichermodulabfall und den Glasübergangstemperaturen der Materialien in Tabelle 6.10 angegeben.

Tabelle 6.10: Vergleich von T_g , E' -Abfall und Kriechneigung $\Delta J(1\text{ h})$

Material	T_g in $^{\circ}\text{C}$	$\Delta J(1\text{ h})$ in $\mu\text{m}^2/\text{N}$	$\Delta J(1\text{ h})$ in %	E' -Abfall in %/K
LY 1564	$118,75 \pm 1,22$	$31,30 \pm 2,45$	$8,61 \pm 0,65$	$0,506 \pm 0,004$
LY 1568	$83,25 \pm 0,12$	$72,81 \pm 0,16$	$19,38 \pm 0,17$	$0,555 \pm 0,018$
LY 556	$189,47 \pm 0,68$	$28,93 \pm 0,62$	$6,98 \pm 0,11$	$0,398 \pm 0,001$
CFK 0°	$119,72 \pm 0,20$	$2,07 \pm 0,47$	$9,71 \pm 1,51$	$0,181 \pm 0,015$
CFK 90°	$116,63 \pm 0,37$	$10,78 \pm 0,39$	$6,06 \pm 0,13$	$0,337 \pm 0,013$

Zur Verdeutlichung der Abhängigkeiten ist in Abbildung 6.36 die Kriechneigung $\Delta J(1\text{ h})$ über den Speichermodulabfall aufgetragen. Es fällt zunächst auf, dass der Wert für CFK 0° bei diesem Vergleich nicht in die Tendenz passt. Trotz eines sehr geringen Speichermodulabfalls ist die prozentuale Kriechdifferenz höher als beim reinen Harzsystem LY 1564.

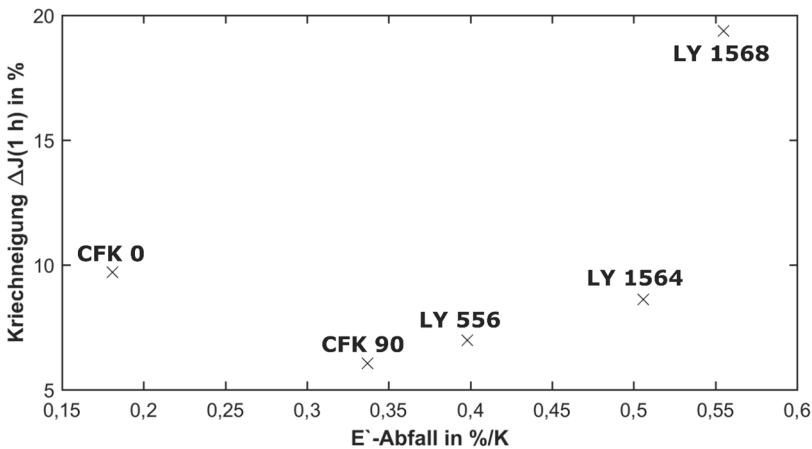


Abbildung 6.36: Kriechneigung $\Delta J(1\text{ h})$ in Abhängigkeit des E' -Abfalls

Die Gründe für die verhältnismäßig starke Kriechneigung der CFK-Probe in 0° zum Beginn der Messung führen auch hier zu Abweichungen in der Systematik und wurden bereits in Kapitel 6.3.2 diskutiert. Darüber hinaus stellt die Kriechdifferenz $\Delta J(1\text{ h})$ lediglich eine Momentaufnahme dar. Werden wesentlich längere Zeiträume

im Bereich von Monaten oder Jahren betrachtet, nimmt die Kriechdifferenz der anderen Materialien weiter zu, wohingegen der Wert von CFK 0° nahezu stagniert, was eine Korrektur der entsprechenden Zusammenhänge nach sich zieht.

Die restlichen Materialien ordnen sich in die Tendenz ein, dass ein höherer Speichermodulabfall eine höhere Kriechneigung zur Folge hat. Die diskutierten Abhängigkeiten implizieren die Frage, ob aus den Messergebnissen einer dynamisch-mechanischen Analyse die entsprechende Kriechkurve für das Material näherungsweise modelliert werden kann.

Da die dynamisch-mechanische Analyse in der Dual-Cantilever-Klemme stattfindet, was in den Grundzügen auch einer Dreipunktbiegung entspricht, wird angenommen, dass der Speichermodul konform zum Biegemodul ist. Dementsprechend wird davon ausgegangen, dass der Kehrwert des Speichermoduls ebenfalls die initiale Kriechnachgiebigkeit J_0 widerspiegelt. Zur Überprüfung dieser Annahme wird aus der dynamisch-mechanischen Analyse der Wert des Speichermoduls bei 40 °C entnommen und der Kehrwert gebildet. Analog zum Biegemodul wird dieser Wert dem Parameter K_1 aus dem Potenzansatz und dem ersten Messwert der Kriechkurve gegenübergestellt. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Tabelle 6.11 aufgelistet.

Tabelle 6.11: Vergleich Speichermodul bei 40 °C und Kriechneigung

Material	$E' 40\text{ °C in MPa}$	Kehrwert E' in $\mu\text{m}^2/\text{N}$	K_1 in $\mu\text{m}^2/\text{N}$	1. Messwert in $\mu\text{m}^2/\text{N}$
LY 1564	$2.656 \pm 17,41$	$376,51 \pm 2,46$	$344,25 \pm 9,78$	$363,68 \pm 5,77$
LY 1568	$2.561 \pm 9,92$	$390,47 \pm 1,50$	$376,14 \pm 3,54$	$375,75 \pm 3,98$
LY 556	$2.331 \pm 6,62$	$429,00 \pm 1,21$	$402,59 \pm 1,35$	$414,50 \pm 5,55$
CFK 0°	39.136 ± 3513	$25,55 \pm 2,10$	$17,63 \pm 0,99$	$21,28 \pm 1,72$
CFK 90°	$5.572 \pm 73,59$	$179,47 \pm 2,34$	$148,71 \pm 6,70$	$177,92 \pm 2,67$

Im Gegensatz zum Biegemodul wird die initiale Kriechnachgiebigkeit durch den Speichermodul überschätzt. Der Kehrwert zeigt eine bessere Übereinstimmung mit dem ersten Messwert als mit K_1 , wodurch bei einer Modellierung die gesamte Kriechkurve zu einer höheren Kriechnachgiebigkeit hin verschoben wird. Es würde somit eine konservative Abschätzung stattfinden. Abweichungen zwischen Modul und

Kriechnachgiebigkeit können durch die unterschiedlichen Klemmen und den damit einhergehenden veränderten Auflagerabstand entstehen. Darüber hinaus wird hier eine dynamische einer statischen Prüfung gegenübergestellt, bei denen sich zusätzlich die Prüfgeschwindigkeit unterscheiden kann. Ungeachtet dessen kann durch den Kehrwert des Speichermoduls bei der Temperatur des Kriechversuchs eine sehr gute erste Einschätzung bezüglich der initialen Kriechnachgiebigkeit vorgenommen werden.

Ausgehend von den Grundlagen des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips, in denen die Effekte von Zeit und Temperatur in Bezug auf die viskoelastischen Eigenschaften gegenübergestellt werden, wird die Beobachtung gemacht, dass sich der Modul über die Zeit ebenso verhält wie über die Temperatur, da den Abhängigkeiten die gleichen Molekülbewegungen zugrunde liegen. Das heißt, dass der Speichermodul über die Temperatur den gleichen Kurvenverlauf hat, wie die Masterkurve des Relaxationsmoduls. Sie weisen das gleiche Relaxationsspektrum auf [55, 67]. Darüber hinaus haben die Arbeiten von Cai [36] und Corveleyn [42] gezeigt, dass der frequenzabhängige Speichermodul vereinfacht durch Inversion der Frequenz f in einen zeitabhängigen Relaxationsmodul umgewandelt werden kann. Ebenso kann die zeitabhängige Kriechnachgiebigkeit in guter Näherung aus dem Kehrwert des zeitabhängigen Relaxationsmoduls berechnet werden [27]. Dadurch ergeben sich folgende Zusammenhänge.

$$E(t) \approx E'(T) \text{ bzw. } J(t) \approx J'(T) \quad (6.10)$$

$$E(t) \cong E'(f)_{f \rightarrow 1/t} \quad (6.11)$$

$$J(t) \sim 1/E(t) \quad (6.12)$$

Folglich wird der Kehrwert der Speichermodulkurve gebildet und die daraus resultierende Kriechnachgiebigkeit logarithmisch gegen die Temperatur aufgetragen. Wie in Abbildung 6.37 zu sehen ist, entspricht der sich ergebende Kurvenverlauf dem einer Masterkurve in doppeltlogarithmischer Auftragung (siehe Abbildung 2.7). Hierbei

entspricht die Temperaturachse der logarithmischen Zeitachse. Es handelt sich bei der dynamisch-mechanischen Analyse also im gewissen Sinne um einen kontinuierlichen TTS-Versuch.

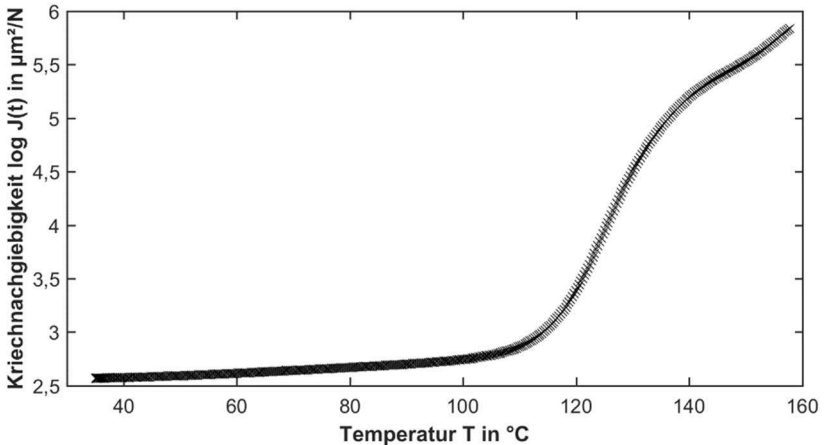


Abbildung 6.37: Masterkurve der Kriechneigung als Kehrwert der Speichermodulkurve von der T_g -Messung (LY 1564)

Wenn der Temperatur eine entsprechende Zeit zugeordnet wird, kann durch Delogarithmieren beider Achsen eine Kriechkurve erstellt werden. Die Problematik liegt jedoch darin, dass der Zusammenhang zwischen Zeit und Temperatur nicht bekannt ist. Die einstündige Kriechkurve der Materialien hat im Logarithmischen eine Zeitspanne von -1,2 bis 1,8. Um die Problematik zu verdeutlichen, wird diese Zeitspanne mit einer entsprechenden Temperaturspanne gleichgesetzt und die Kriechkurve gebildet. Das Ergebnis ist für verschiedene Temperaturspannen beispielhaft für das Harzsystem LY 1564 in Abbildung 6.38 dargestellt. Hierbei zeigt sich, je größer die gewählte Temperaturspanne ist, desto höher ist die resultierende Kriechneigung des Materials. Unter Berücksichtigung der bereits erhöhten initialen Kriechnachgiebigkeit wird die Kriechneigung von LY 1564 sehr gut abgebildet, wenn die Temperaturspanne zwischen 40-60 $^{\circ}\text{C}$ für die Kurvenumwandlung genutzt wird. Diese zufällige Überein-

stimmung kann aber nicht auf andere Materialien übertragen werden und dementsprechend kann nicht vorhergesagt werden, bei welcher Temperaturspanne die geeignete Kriechkurve gebildet wird. Erst durch das Messen von Kriechkurven bei verschiedenen isothermen Temperaturstufen, wie es bei der Zeit-Temperatur-Superposition durchgeführt wird, kann diese Relation zugänglich gemacht werden.

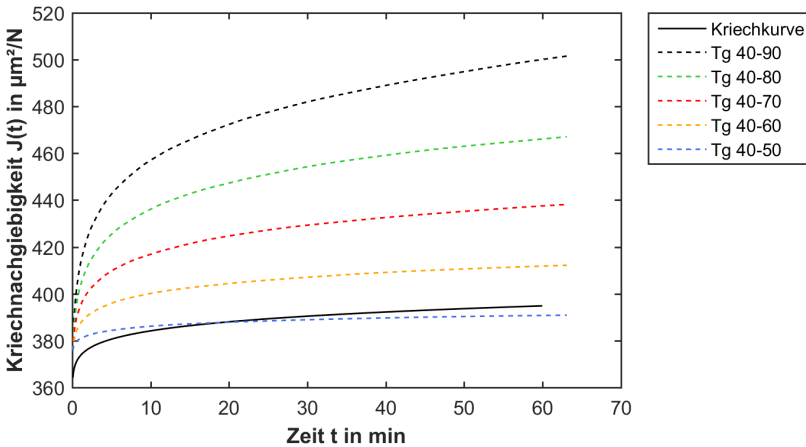


Abbildung 6.38: Vergleich der gemessenen Kriechkurve mit den aus der T_g -Kurve konstruierten (LY 1564)

Eine andere Hypothese, aus der Speichermodulkurve eine Kriechkurve zu konstruieren, beruht auf der Grundlage, dass die Kriechkurve auf Basis des Potenzansatzes im Doppeltlogarithmischen durch eine Gerade wiedergegeben wird, bei der die initiale Kriechnachgiebigkeit K_1 entfällt.

$$\log J = \log K_2 + n \log t \quad (6.13)$$

Aus diesem Zusammenhang kann, wenn ein Punkt der Geraden und die Steigung n bekannt sind, die Konstante K_2 des Potenzansatzes bestimmt werden. Der einzige bekannte Wert der Kriechkurve ist K_1 , wenn dieser als Kehrwert des Speichermoduls bei 40 °C angenommen wird. Im Logarithmischen wird dieser Wert zu $\log J = 0 \mu\text{m}^2/\text{N}$.

Der entsprechende Zeitpunkt $t=0$ h ist jedoch im Logarithmischen nicht definiert und befindet sich somit bei $-\infty$. Es liegt dementsprechend kein fester Zeitpunkt für K_1 vor. Allerdings kann als Zeitpunkt für K_1 der erste Messwert der Kriechkurve bei $\log t = -1,174$ angenommen werden, da der Kehrwert des Speichermoduls eher mit dem ersten Messwert übereinstimmt (siehe Tabelle 6.11). Wird nun außerdem aus den vorhergehenden Ergebnissen die Annahme getroffen, dass eine Korrelation zwischen der Steigung m (der E' -Abfall) der Speichermodulkurve und der Steigung n der logarithmierten Kriechkurve besteht, kann mit der in Abbildung 6.39 dargestellten schematischen Vorgehensweise aus der dynamisch-mechanischen Analyse eine Kriechkurve konstruiert werden.

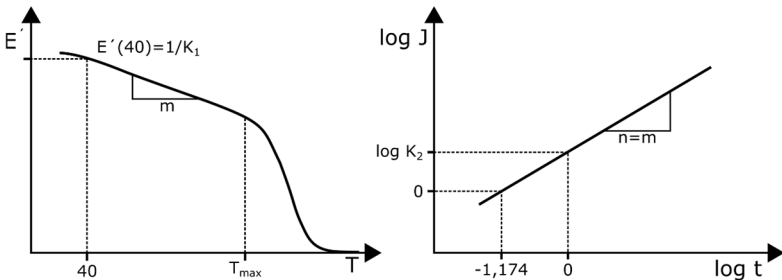


Abbildung 6.39: Schematische Vorgehensweise zur Konstruktion einer Kriechkurve aus einer T_g -Messung

Bei der Implementierung dieser Hypothese treten jedoch einige Probleme auf. Zum einen ist auf der Basis der zur Verfügung stehenden Daten kein direkter Zusammenhang zwischen den Steigungen m und n der Materialien erkennbar, wie die Gegenüberstellung der Steigungen in Abbildung 6.40 zeigt. Zum anderen wird bei der Geradenkonstruktion der Kriechkurve die Findley-Konstante K_2 automatisch größer, wenn die Steigung n beziehungsweise m ansteigt. Andere Verhältnisse zwischen K_2 und n werden nicht zugelassen. Die Problematik ist insgesamt mathematisch unbestimmt, da der einzelne Parameter m nicht in die zwei Parameter K_2 und n überführt werden kann.

Wird auf anderem Wege aus der Korrelation zwischen $\Delta J(1 \text{ h})$ und m in Abbildung 6.36 der Kriechwert nach 60 min bestimmt, stehen für die Kriechkurve zwei Kriechwerte $J(t=0 \text{ h})$ und $J(t=1 \text{ h})$ zur Verfügung. Aber auch in diesem Fall ist das mathematische Problem wieder unbestimmt, da aus zwei Kurvenwerten drei Regressionskonstanten bestimmt werden müssen.

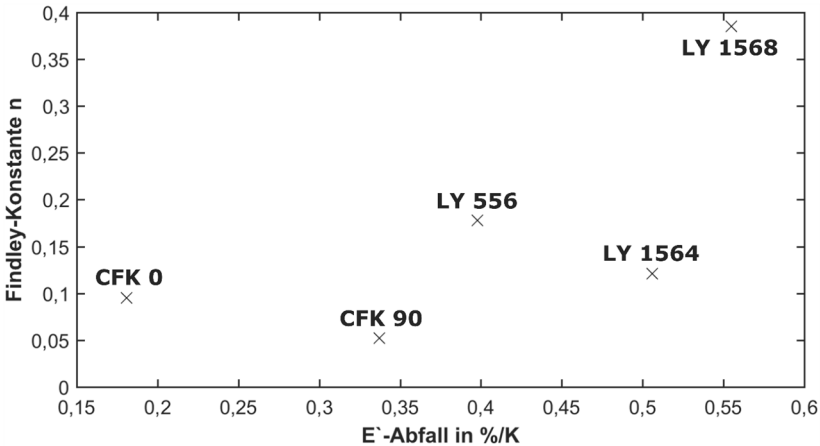


Abbildung 6.40: Findley-Konstante n in Abhängigkeit des E' -Abfalls

Insgesamt kann festgehalten werden, dass der Verlauf der Kriechkurve nach der initialen Kriechnachgiebigkeit nur durch die Kombination aus K_2 und n wiedergegeben werden kann. Ein jeweils separater Vergleich des temperaturabhängigen Speichermodulabfalls mit den Findley-Konstanten K_2 und n führt zu keiner eindeutigen Korrelation, die für die Abschätzung der Kriechneigung genutzt werden kann. Ungeachtet dessen kann das Zusammenspiel der beiden Parameter verdeutlicht werden, indem das Produkt $K_2 \cdot n$ gebildet wird. Das Produkt ist ein vergleichendes Maß für die Höhe der Kriechnachgiebigkeitsdifferenz von der initialen Kriechnachgiebigkeit bis zum Kriechnachgiebigkeitsgrenzwert der Kriechkurve. Es geht zwar die Aussage verloren, wie sich die Kriechrate über die Zeit entwickelt, jedoch können die Materialien in der Höhe ihrer Kriechneigung anschaulich gegenübergestellt werden. Zur Verdeutlichung

sind in Tabelle 6.12 die Parameter K_2 und n sowie deren Produkt und der Speichermodulabfall der Materialien angegeben.

Tabelle 6.12: Vergleich der Parameter K_2 und n des Potenzansatzes mit dem E' -Abfall

Material	K_2 in 1/MPa·s	n	$K_2 \cdot n$	E' -Abfall in %/K
LY 1564	$29,23 \pm 8,92$	$0,140 \pm 0,022$	$4,092 \pm 1,89$	$0,506 \pm 0,004$
LY 1568	$15,01 \pm 0,90$	$0,385 \pm 0,012$	$5,779 \pm 0,53$	$0,555 \pm 0,018$
LY 556	$20,83 \pm 7,19$	$0,178 \pm 0,053$	$3,708 \pm 2,38$	$0,398 \pm 0,001$
CFK 0°	$3,99 \pm 1,43$	$0,095 \pm 0,013$	$0,379 \pm 0,19$	$0,181 \pm 0,015$
CFK 90°	$32,64 \pm 8,39$	$0,052 \pm 0,010$	$1,697 \pm 0,76$	$0,337 \pm 0,013$

Wird das Produkt $K_2 \cdot n$ über dem Speichermodulabfall aufgetragen (Abbildung 6.41) ist eindeutig die Tendenz erkennbar, die bereits zum Beginn des Kapitels in Abbildung 6.35 beim Vergleich der Speichermodulkurven mit den Kriechkurven aufgefallen ist. Je höher der Speichermodulabfall ist, desto höher ist die Kriechneigung des Materials.

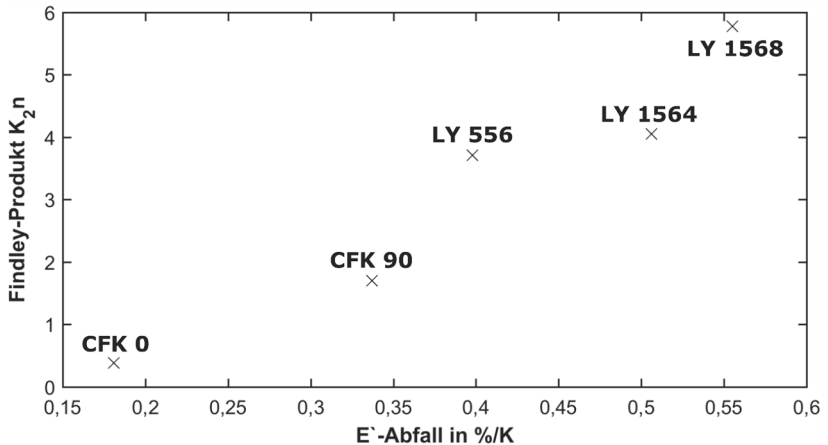


Abbildung 6.41: Produkt $K_2 \cdot n$ der Findley-Konstanten in Abhängigkeit des E' -Abfalls

Da das Produkt $K_2 \cdot n$ die Kriechneigung vom Zeitpunkt $t=0$ h bis unendlich darstellt, entspricht der gezeigte Zusammenhang dem in Abbildung 6.36, wenn in dieser $\Delta J(1 \text{ h})$ durch $\Delta J(\infty)$ ersetzt wird. Auf diesem Weg wird die zuvor getroffene Annahme bestätigt, dass die Zusammenhänge in Abbildung 6.36 nur eine Momentaufnahme nach einer Stunde darstellen. So hat die CFK-Probe in 0° nun die zu erwartende niedrigste Kriechneigung und das Verhältnis der anderen Materialien zueinander hat sich ebenfalls geändert.

Obwohl der Zusammenhang zwischen dem Produkt $K_2 \cdot n$ und dem Speichermodulabfall auf den ersten Blick durch eine Gerade abgebildet werden kann, ist für die Bildung eines Korrelationsmodells die Datenbasis noch zu gering. Es sollten weitere Harzsysteme und Faserverbunde, die sich in ihrer Wärmeformbeständigkeit unterscheiden, einbezogen werden. Dennoch kann durch den tiefgreifend analysierten Zusammenhang zwischen der dynamisch-mechanischen Analyse und der Kriechneigung auf einfachem Wege mithilfe einer T_g -Messung die Kriechneigung von Materialien verglichen werden. Der inverse Speichermodul bei der Temperatur des Kriechversuchs gibt die initiale Kriechnachgiebigkeit an und ist damit entscheidend für die Größenordnung, in der der Kriechvorgang stattfinden wird. Die Steigung des Speichermodulabfalls gibt an, wie stark das Material nach dem Startwert weiter kriechen wird, bis der Grenzwert erreicht ist.

$$\frac{1}{E'(T_{ref})} = J_0 = K_1 \quad \text{und} \quad m \sim K_2 \cdot n \quad (6.14)$$

Mithilfe dieser Informationen kann auf Grundlage der dynamisch-mechanischen Analyse, einer Standardmessung für Kunststoffe im Bereich von 1-2 Stunden, die Kriechneigung der Materialien abgeschätzt werden. Auf diese Weise können mithilfe kurzer Messungen, die mit hoher Wahrscheinlichkeit ohnehin durchgeführt werden, bei einer Materialauswahl für eine Applikation vorab die Materialien bezüglich ihrer Kriechneigung eingeordnet und eine Vorauswahl getroffen werden, bevor mit den aufwendigen Kriechversuchen begonnen wird. So wird der benötigte Versuchsaufwand stark reduziert.

6.4 Fazit der viskoelastischen Materialcharakterisierung

Eine Eingrenzung des linear viskoelastischen Bereichs über die Messung von Kriechkurven bei verschiedenen Spannungsstufen oder über die Durchführung eines Spannungssweep ist in der DMA nicht möglich. Jedoch zeigen die Spannungsstufen auf, bei welchen Belastungen eine stabile Kriechkurve in der DMA entsteht. Die Überprüfung des Superpositionskriteriums nach Boltzmann hat gezeigt, dass sich alle untersuchten Materialien im getesteten Temperaturbereich bei den gewählten Spannungen von 5 MPa für die Harzsysteme und 10 MPa für die Faserverbunde im linear viskoelastischen Bereich befinden.

Die Evaluation der viskoelastischen Modelle auf Basis der Modellrheologie und empirischer Potenzansätze führt zum Ergebnis, dass das Findley-Modell als besonders geeignet für die Beschreibung und Extrapolation des viskoelastischen Materialverhaltens im Kriechversuch eingestuft wird. Mit lediglich drei Regressionsparametern hat das Modell auf Basis des Potenzansatzes bei einfacher Nutzung und geringem Aufwand eine hohe Abbildungsgenauigkeit. Bei einer Extrapolation des Modells von 24 h auf 1.500 h beim Harzsystem LY 1564 beträgt die Abweichung zum Messwert weniger als 2 %. Bei der Wahl kürzerer Anpassungszeiträume wie zum Beispiel einer Stunde erhöhen sich die Abweichungen der Extrapolation bei allen Modellen jedoch beträchtlich. Grund hierfür sind die beschriebenen Messungenauigkeiten, die gerade zum Beginn der Kriechkurve einen hohen Einfluss haben, weshalb auf Grundlage dieser Arbeit zur Anpassung des Modells ein Zeitraum von mindestens 24 h empfohlen wird.

Die detaillierte Analyse der Faserverbundproben hat gezeigt, dass die Kriechneigung der Harzsysteme durch eine Faserverstärkung erheblich reduziert wird und stark von der Faserorientierung und dem Faservolumengehalt abhängig ist. Während bei einer Belastung quer zur Faserrichtung diese lediglich als Füllstoff dienen und somit weniger Harzmatrix für den Kriechvorgang zur Verfügung steht, kommt bei einer Belas-

tung in 0° die volle Verstärkungswirkung zum Einsatz. Dennoch ist die Kriechneigung bei CFK 0° zu Beginn verhältnismäßig hoch, da durch die gewählten Probenmaße in der Biegeprüfung zu einem gewissen Anteil eine Scherbeanspruchung vorliegt. Eine zusätzliche Abhängigkeit der Kriechneigung von der Faser-Matrix-Haftung kann hier nicht evaluiert werden, da bei der Verwendung von Kohlenstofffasern mit und ohne Schlichte kein signifikanter Unterschied in der Faser-Matrix-Haftung besteht. Auf Grundlage der bekannten Kriechkurve des Harzsystems kann mithilfe der einfachen Mischungsregeln die Kriechkurve der Faserverbundproben in 0° und 90° berechnet werden. Da die Mischungsregeln für eine Zugbeanspruchung ausgelegt sind und eine abschließende Harzschicht an der Probenoberfläche nicht abgebildet wird, wird die Kriechneigung der Faserverbundproben mit den Mischungsregeln leicht unterschätzt. In Anbetracht der Streuung sind die Berechnungen für eine Beurteilung der Kriechneigung der Faserverbunde dennoch sehr gut geeignet.

Die Korrelation der Kriechkurven mit dem inversen Biegemodul zeigt, dass die initiale Kriechnachgiebigkeit durch den Biegemodul aus der quasistatischen Biegeprüfung leicht unterschätzt und mit dem Speichermodul aus der dynamisch-mechanischen Analyse in der Dual-Cantilever-Klemme leicht überschätzt wird. Unterschiede beruhen mitunter auf unterschiedlichen Prüfmaschinen, Probenklemmen und Prüfungsgeschwindigkeiten. Mithilfe des inversen Moduls kann zwar die initiale Kriechnachgiebigkeit abgeschätzt werden, die weitere Entwicklung des Kriechverlaufs divergiert bei den Materialien aber unabhängig vom Biegemodul ebenfalls sehr stark, weshalb hier weitere Materialeigenschaften einen Einfluss auf die Kriechneigung haben müssen. Wird das Material auf molekularer Ebene betrachtet, so wird die Höhe des Biegemoduls und damit der initialen Kriechnachgiebigkeit durch die Vernetzungsdichte des molekularen Netzwerks und die Steifigkeit der darin enthaltenen Molekülstränge bestimmt. Die anschließende Kriechneigung hingegen wird maßgeblich durch die Höhe des freien Volumens und der Beweglichkeit der Endgruppen in diesem freien Volumen beeinflusst.

Wird auf dieser Grundlage die nahezu lineare Steigung des Speichermodulabfalls bei der dynamisch-mechanischen Analyse, ein Maß für die Wärmeformbeständigkeit, im Temperaturbereich unterhalb von T_{\max} betrachtet, ist eindeutig der Zusammenhang zu

erkennen, dass ein höherer Speichermodulabfall gleichbedeutend mit einer höheren Kriechneigung des Materials ist. Eine direkte quantitative Modellierung der zeitabhängigen Kriechkurve aus der temperaturabhängigen Speichermodulkurve ist leider nicht möglich, da zur Lösung jeweils eine Information in Form eines Messwerts oder eines Parameters fehlt, um den Kurvenverlauf beziehungsweise die drei Parameter des Potenzansatzes vollständig beschreiben oder berechnen zu können. Werden jedoch die Findley-Parameter K_2 und n zu einem Produkt $K_2 \cdot n$ zusammengefasst, wird ein zeitunabhängiges Maß für die Höhe der Kriechneigung nach der elastischen Verformung des Materials geschaffen, mit dem eine Korrelation der Kriechneigung aller Materialien mit deren Wärmeformbeständigkeit zugänglich wird.

Mit dieser Vorgehensweise ist es so möglich, dass mit der leicht zugänglichen kurzen Standardmessung der dynamisch-mechanischen Analyse die Kriechneigung von Materialien abgeschätzt und bei einer anstehenden Materialauswahl diese hinsichtlich ihrer viskoelastischen Eigenschaften eingeordnet werden können. Hierbei bildet der inverse Speichermodul bei der isothermen Temperatur des Kriechversuchs die initiale Kriechnachgiebigkeit und ersetzt so die quasistatische Biegeprüfung. Die Steigung des Speichermodulabfalls gibt wiederum die darauffolgende Kriechneigung an. Auf diese Weise kann eine qualitative Vorauswahl der betrachteten Materialien getroffen werden und somit der zeitintensive Versuchsaufwand für die Kriechprüfungen stark reduziert werden.

7 Zeit-Temperatur-Superposition

In diesem Kapitel wird untersucht, inwiefern neben der Extrapolation der viskoelastischen Modelle das Prinzip der Zeit-Temperatur-Superposition (TTS) zur Vorhersage von Langzeitkriechmessungen unterhalb der Glasübergangstemperatur genutzt werden kann. Zum einen kann so, je nach gewählten Messparametern für die TTS-Messung eine geringere Gesamtmesszeit als für die bei der Extrapolation empfohlenen 24 Stunden erreicht werden. Zum anderen ermöglicht eine geeignete Modellbildung der temperaturabhängigen Verschiebungsfaktoren, die aus der Superposition entstehen, nicht nur die Vorhersage der Langzeitmessung bezüglich der gewählten Referenztemperatur, sondern auch aller anderen im Messfenster befindlichen Temperaturen.

Wie bereits bei den Problemstellungen zu dieser Arbeit (Kapitel 1.1) ausführlich diskutiert wurde, gibt es bei den für die Zeit-Temperatur-Superposition notwendigen Messungen jedoch eine Vielzahl von Versuchsparametern, die in der Literatur häufig ohne nähere Begründung festgelegt werden oder gar keine Erwähnung finden. Eine Betrachtung, ob und inwieweit die resultierende Masterkurve der Zeit-Temperatur-Superposition von den Versuchsparametern abhängig ist, konnte nicht gefunden werden. Ebenso wenig wird in den meisten Veröffentlichungen angegeben, wie die Superposition der Messdaten zur Masterkurve erfolgt ist, wobei hier bei einer manuellen Verschiebung starke Einflüsse durch den Anwender auftreten und bei einer automatisierten Verschiebung eine Abhängigkeit von der zugrundeliegenden mathematischen Methode zu erwarten ist. Zusätzlich wird selten die Übertragbarkeit einer erarbeiteten Methodik auf weitere Materialien getestet oder die Ergebnisse der Zeit-Temperatur-Superposition mit entsprechenden Langzeitmessungen verglichen, sondern andere Kriterien wie die glatte Überlagerung der Masterkurve werden zur Einschätzung der Gültigkeit herangezogen. Dementsprechend werden in diesem Kapitel die genannten Punkte systematisch erarbeitet und diskutiert, um somit einen zuverlässigen Vergleich der Masterkurven mit den Langzeitmessungen und eine fundierte Bewertung des TTS-Prinzips zu ermöglichen.

Um den Einfluss der Versuchsparameter auf die Superposition diskutieren zu können, wird zunächst im Detail untersucht, wie die Messwerte und somit der Verlauf der Kriechkurven bei den verschiedenen Temperaturen durch die Versuchsparameter beeinflusst werden. Ein entscheidender Punkt ist hierbei, ob beim Probeneinsatz für jede Temperaturstufe eine neue Probe verwendet oder eine Probe konsekutiv für alle Temperaturstufen eingesetzt wird. In diesem Fall muss neben den anderen zu definierenden Versuchsparametern zusätzlich die Entlastungszeit der konsekutiven Probe betrachtet werden. Im Anschluss werden drei automatisierte Superpositionsmethoden erläutert und in Bezug auf ihre Vor- und Nachteile bei der Überlagerung bewertet. Aufbauend auf diesen Grundlagen werden die resultierenden Masterkurven des Hauptsystems LY 1564 bezüglich ihrer Abhängigkeit von der Superpositionsmethode, der Messparameter und dem Probeneinsatz miteinander und mit der Langzeitmessung verglichen und Begründungen für die Einflüsse erörtert. Anschließend erfolgt eine Betrachtung der Übertragbarkeit der Methodik auf die weiteren Materialien dieser Arbeit und eine damit einhergehende Generalisierung der Erkenntnisse. Von den zur Vorhersage der Langzeitmessung geeignetsten Masterkurven werden schließlich der Verlauf der Verschiebungsfaktoren diskutiert sowie ausgewählte Modelle zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des viskoelastischen Materialverhaltens evaluiert. Zum Abschluss wird ein Zwischenfazit für dieses Kapitel gezogen, in dem die Frage geklärt wird, ob das viskoelastische Langzeitverhalten von Duromeren und Faserverbunden unterhalb der Glasübergangstemperatur mithilfe des TTS-Prinzips abgebildet werden kann.

7.1 Einfluss der Versuchsparameter auf die Messwerte

Unabhängig vom gewählten Probeneinsatz wird ein Teil der Messparameter zur Zeit-Temperatur-Superposition identisch zu den restlichen Kriechversuchen und somit auch zu den Langzeitmessungen gehalten, um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten. So bleibt die Vorkraft konstant bei 0,01 N, um eine Relativbewegung in der Einspannung auch zwischen den einzelnen Temperaturstufen zu verhindern. Die isotherme Einwirkzeit vor jeder Temperaturstufe beträgt 10 min, um die volle Erwärmung der gesamten Probe zu gewährleisten. Die aufgebrachte Spannung beträgt wie zuvor bei den Harzproben 5 MPa und bei den Faserverbundproben 10 MPa. Die Temperaturspanne der TTS-Messung reicht jeweils von der Referenztemperatur 40 °C, die ebenfalls für die Langzeitmessungen verwendet wurde, bis zu der maximalen Einsatztemperatur des jeweiligen Materials.

Einen entscheidenden Versuchsparameter stellt der Probeneinsatz dar. In zahlreichen Veröffentlichungen zur Zeit-Temperatur-Superposition wird nicht angegeben, ob für jede Temperaturstufe eine neue Probe eingesetzt oder eine Probe konsekutiv für alle Temperaturstufen verwendet wird [37, 94]. Hier sind jedoch einige Unterschiede zu erwarten, die zu verschiedenen Herausforderungen bei der Messung und entsprechenden Vor- und Nachteilen führen.

Beim Einsatz von Einzelproben tritt zwischen den einzelnen Temperaturstufen eine nicht zu vernachlässigende Probenstreuung auf, die die Superposition beeinflusst und eliminiert werden muss [16, 28, 32]. Dies kann zum einen erfolgen, indem mit einem geeigneten Modell eine Regression der Temperaturabhängigkeit des ersten Kriechwerts durchgeführt wird und anschließend die Messwerte auf die Regressionskurve verschoben und somit die Kriechkurven entsprechend normiert werden. In diesem Fall wird jedoch eine Annahme über die unbekannte Temperaturabhängigkeit des Materials getroffen, die die anschließende Superposition beeinflusst. Zum anderen kann mit einem wesentlich erhöhten Proben- und Messaufwand die Kriechneigung pro Tempe-

raturstufe mehrmals gemessen und ein Mittelwert gebildet werden, mit dem anschließend die Superposition durchgeführt wird. Bei der TTS-Messung mit Einzelproben werden als weitere Messparameter die Größe der Temperaturstufe und die Dauer der Belastungszeit festgelegt. Hierbei gilt, je kleiner die Temperaturstufe und je länger die Belastungszeit, desto größer ist der zur Verfügung stehende Überlappungsbereich bei der Superposition [60]. Dementsprechend muss ein Kompromiss zwischen einer möglichst kurzen Messzeit und der Superpositionsgenauigkeit gefunden werden. Werden Einzelproben eingesetzt, wird häufig eine Masterkurve erhalten, die die Langzeitmessung überschätzt. Dies wird darauf zurückgeführt, dass die Probe in der Langzeitmessung durch die andauernde Belastung eine Versteifung erfährt und die daraus resultierende verringerte Kriechneigung mit den unbelasteten Proben nicht abgebildet werden kann [6, 16, 95].

Dem gegenüber liegt beim Einsatz einer konsekutiven Probe für alle erhöhten Temperaturstufen eine Vorbelastung der Probe vor, wobei jedoch im linear viskoelastischen Bereich davon ausgegangen wird, dass sich die Probe nach der Belastung wieder vollständig erholt und somit wie eine unbelastete Probe behandelt werden darf. So wird diese TTS-Messung derjenigen mit Einzelproben gleichgesetzt, während die Eliminierung der Probenstreuung einen wesentlichen Vorteil in Bezug auf den Probenaufwand und die Superpositionsergebnisse verspricht. Um die vollständige Entlastung der Probe zwischen den einzelnen Temperaturniveaus gewährleisten zu können, wird von TA Instruments für den zusätzlichen Parameter Entlastungszeit dieser TTS-Messung empfohlen, dass diese mindestens der Belastungszeit entspricht [96]. In vorhergehenden Forschungsarbeiten wird zumeist als Entlastungszeit die 1-fache Belastungszeit verwendet [33], aber keine Angabe darüber gemacht, ob die Probe nach dieser Zeit wieder in den Ausgangszustand zurückgekehrt ist.

Aus diesem Grund wird in der vorliegenden Arbeit im Anschluss an die einstündigen Kriechmessungen eine vierstündige Entlastungsphase aufgezeichnet, um die Erholung der Materialien zu eruieren. Anhand der gemessenen Erholungsnachgiebigkeit wird nach 30, 60, 120 und 240 min die Erholung der Probe in Prozent ermittelt. Die Ergebnisse befinden sich für alle Materialien in Tabelle 7.1.

Tabelle 7.1: Erholung der Materialien nach dem Kriechbelastung in % abhängig von der Erholungszeit

Material	30 min	60 min	120 min	240 min
LY 1564	97,96 ± 0,36	98,60 ± 0,35	99,07 ± 0,33	99,36 ± 0,32
LY 1568	94,42 ± 0,12	95,81 ± 0,12	96,95 ± 0,10	97,66 ± 0,10
LY 556	97,95 ± 0,07	98,47 ± 0,07	98,88 ± 0,08	99,12 ± 0,10
CFK 0°	89,53 ± 3,56	90,45 ± 3,66	90,63 ± 3,68	90,76 ± 3,68
CFK 90°	95,88 ± 0,86	96,45 ± 0,86	96,85 ± 0,87	97,12 ± 0,89

An den Werten ist zu erkennen, dass bei allen Materialien bereits nach einer halben Stunde, was der ½-fachen Belastungszeit entspricht, ein Großteil der Erholung stattgefunden hat, was überwiegend auf die elastische Rückverformung zurückzuführen ist. Die Entlastung der Proben setzt sich über den gesamten Messzeitraum fort, wobei im Zeitraum von 120-240 min keine signifikante Änderung mehr stattfindet. Dennoch ist anzumerken, dass selbst nach 240 min keine vollständige Rückverformung der Proben eintritt. Zusätzlich fällt die Erholung bei Harzsystemen, die eine höhere Kriechneigung innehaben, geringer aus. Auch bei den Faserverbundproben ist die Erholung geringer als beim Harzsystem. Wenn die Entlastungszeit auf die Dauer der Belastungszeit bezogen wird, verhält sich die Erholung unabhängig von der Belastungszeit zum Beispiel nach der ½-fachen Belastungszeit stets gleich.

Hervorgehend aus diesen Ergebnissen wird davon ausgegangen, dass die Erholungszeit beim TTS-Versuch mit den konsekutiven Proben einen Einfluss auf die Messergebnisse und somit die Superposition haben wird. Dementsprechend wird in dieser Arbeit die Abhängigkeit der Zeit-Temperatur-Superposition von der Entlastungszeit untersucht. Da sich das Maß der Probenerholung auf alle weitere Messungen bei höheren Temperaturstufen auswirkt, können die Höhe der Temperaturstufe sowie die Belastungszeit ebenfalls einen Einfluss auf die Zeit-Temperatur-Superposition haben, weshalb diese Parameter ebenfalls verändert werden. So werden bei der TTS-Messung mit der konsekutiven Probe die Messparameter wie folgt variiert:

- Belastungszeit: 15 min, 30 min, 45 min
- Entlastungszeit: ½-fache, 1-fache, 2-fache Belastungszeit
- Temperaturstufe: 2,5 °C, 5 °C, 10 °C

Während ein Messparameter variiert, werden die anderen Parameter zum Zwecke einer möglichst kurzen Messzeit konstant bei einer Belastungszeit von 30 min, der ½-fachen Belastungszeit als Entlastungszeit und einer Temperaturstufe von 10 °C gehalten. Diese Belastungszeit und Temperaturstufe werden ebenfalls für die TTS-Versuche mit Einzelproben verwendet. Dieser Vergleich soll Aufschluss darüber geben, inwiefern die viskoelastische Belastungshistorie die Superposition beeinflusst und welche Messparameter hierbei eine signifikante Rolle spielen.

Bevor die Superposition durchgeführt wird, wird zunächst in diesem Kapitel untersucht, wie die genannten Versuchsp Parameter die Messwerte der Kriechkurven beeinflussen, wobei zunächst auf die Messparameter der konsekutiven Probe eingegangen wird, bevor ein Vergleich mit den Einzelproben durchgeführt wird. Für diese Betrachtung werden wie bereits bei der viskoelastischen Charakterisierung der erste Messwert einer Kriechkurve und die Steigung der Kurven in Form des Steigungsproduktes $K_2 \cdot n$ des Findley-Potenzansatzes herangezogen.

Aufgrund dessen, dass alle Proben nachgehärtet und für 100 h bei erhöhten Temperaturen unterhalb der Glasübergangstemperatur getrocknet wurden, wird eine weitere physikalische Alterung der Proben ausgeschlossen.

7.1.1 Messparameter

Die Untersuchungen bezüglich des Einflusses der Messparameter Belastungszeit, Entlastungszeit und Temperaturstufe auf die Kriechkurven der konsekutiven Probe werden anhand des Harzsystems LY 1564 durchgeführt und diskutiert. Zu Beginn ist anzumerken, dass die Proben- und Materialstreuung nicht nur durch die Streuung der Kriechneigung bei 40 °C gekennzeichnet ist, sondern auch eine Streuung der Temperaturabhängigkeit vorliegt, die zu höheren Temperaturen hin größer wird. Um die Probenstreuung zu eliminieren und lediglich die Entwicklung der Kriechkurven über die verschiedenen Temperaturstufen begutachten zu können, wird der erste Kriechwert jeder Temperaturstufe auf den ersten Kriechwert bei 40 °C normiert.

Der Versuchsablauf der Zeit-Temperatur-Superposition entspricht in den Grundzügen dem der Überprüfung der Boltzmannschen Superposition in Kapitel 6.1.3, nur dass in

diesem Fall die wiederholende Messung der Kriechneigung bei steigenden Temperaturen stattfindet. Dementsprechend setzt auch hier die DMA die Durchbiegung der Probe zum Beginn einer neuen Belastung wieder auf null, wodurch die nach der Entlastungsphase vorhandene Restkriechnachgiebigkeit nachträglich addiert werden muss. Um den Einfluss der Restkriechnachgiebigkeit, die wiederum direkt mit der Entlastungszeit zusammenhängt, untersuchen zu können, werden neben der Abhängigkeit von den Messparametern die Messwerte ebenfalls vergleichend ohne und mit Restkriechnachgiebigkeit betrachtet. Vereinfachend wird im Folgenden von Ergebnissen ohne beziehungsweise mit Offset gesprochen.

In Abbildung 7.1 ist der normierte erste Kriechwert einer Kurve in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen, wobei pro Graphik jeweils die Abhängigkeit von einem Messparameter betrachtet wird. Die Graphen bei veränderter Entlastungszeit befinden sich oben, die zur Belastungszeit in der Mitte und die zur variierenden Temperaturstufe unten. Zusätzlich werden die Ergebnisse ohne Offset auf der linken Seite mit den Ergebnissen mit Offset auf der rechten Seite der Abbildung 7.1 miteinander verglichen. Generell ist festzustellen, dass die Kriechnachgiebigkeit mit steigender Temperatur ansteigt, wobei die Zunahme stärker ist, je näher die Temperaturstufe der TTS-Messung am T_g ist. Wider Erwarten ist nicht bei den Ergebnissen ohne Offset durch die fehlende Restkriechnachgiebigkeit eine Diskrepanz zwischen den Messwerten in Abhängigkeit von den Messparametern zu verzeichnen, sondern genau im Gegenteil tritt diese Diskrepanz bei den Ergebnissen mit Offset auf.

Bei den Ergebnissen ohne Offset ist keine Abhängigkeit der Messwerte von der Entlastungszeit zu erkennen, obwohl bei einer kürzeren Entlastungszeit eine höhere Restkriechnachgiebigkeit zurückbleibt, die dazu führen sollte, dass bei einer kürzeren Entlastungszeit die Messwerte geringer ausfallen. Im Gegensatz dazu werden die Messwerte bei der Addition der Restkriechnachgiebigkeit pro Temperaturstufe höher, je kürzer die Entlastungszeit ist. So scheint, anstatt dass durch die Addition der Fehler ausgeglichen wird, die Diskrepanz erst bei den Ergebnissen mit Offset entsteht. Analog dazu ist ohne Offset ebenfalls keine Abhängigkeit der Messwerte von der Belastungszeit zu beobachten. Erst mit Offset wird der erste Kriechwert mit steigender Temperatur größer, wenn die Belastungszeit länger wird, da in diesem Fall die Rest-

7 Zeit-Temperatur-Superposition

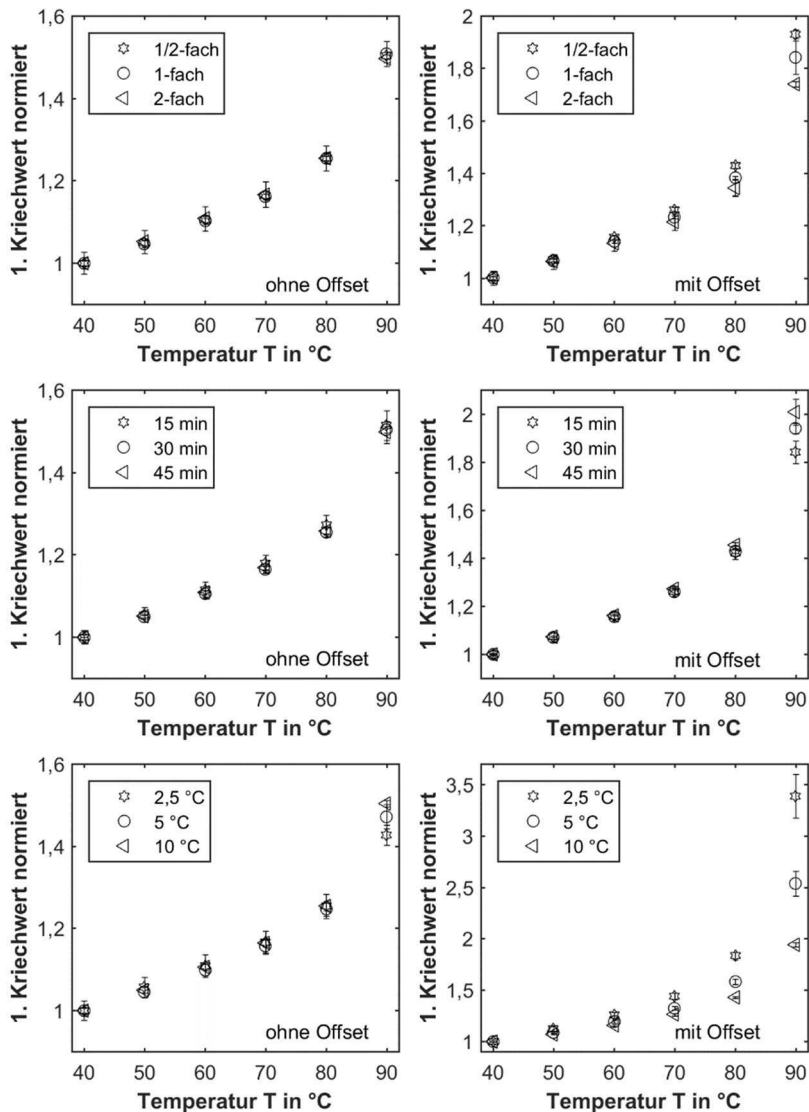


Abbildung 7.1: Abhängigkeit des 1. Kriechwerts von Temperatur, Offsetkorrektur und den Messparametern Entlastungszeit (Oben), Belastungszeit (Mitte) und Temperaturstufe (Unten), (LY 1564)

kriechnachgiebigkeit höher ist. Der Grund hierfür ist, dass bei einer gleichbleibenden prozentualen Entlastung der Probe, der Absolutwert der Restkriechnachgiebigkeit dennoch zunimmt und somit unterschiedliche Additionswerte für den Offset entstehen. Bei der Veränderung der Temperaturstufen werden für eine vereinfachte Darstellung lediglich die Kriechwerte bei den 10 °C-Stufen verglichen. Bei diesem Messparameter zeigt sich zum ersten Mal bei den Ergebnissen ohne Offset der Einfluss durch die fehlende Kriechnachgiebigkeit, sodass die Kriechwerte bei 2,5 °C-Stufen geringer ausfallen, da der Nullausgleich der Durchbiegung viermal öfter als bei 10 °C-Stufen stattfindet. Der Zusammenhang wird aber erst bei hohen Temperaturen deutlich. Das lässt vermuten, dass auch bei der Entlastungszeit ohne Offset ein geringer Einfluss vorliegt, der aber durch die Streuung überdeckt wird. Wird die Abhängigkeit der Messwerte von der Temperaturstufe mit Offset betrachtet, wird die Diskrepanz ohne Offset nicht nur ausgeglichen, sondern durch die Addition der Restkriechnachgiebigkeit verschiebt sich die Diskrepanz signifikant in die andere Richtung. Dadurch werden die Kriechwerte größer, je kleiner die gewählte Temperaturstufe ist, da die kumulierte Addition der Restkriechnachgiebigkeit auch hier viermal öfter bei 2,5 °C-Stufen als bei 10 °C-Stufen stattfindet.

Die ganzheitliche Betrachtung der Ergebnisse in Abbildung 7.1 zeigt auf, dass die gezeigten Abhängigkeiten von den Messparametern nicht schlüssig sind. Entgegen der Erkenntnisse zur Messwertaufbereitung bei der Boltzmannschen Superposition führt hier eine Addition der Restkriechnachgiebigkeit zu einer größeren Diskrepanz anstatt diese auszugleichen. Zusätzlich ist bei den Graphiken ohne Offset keine Abhängigkeit von den Messparametern zu sehen, obwohl sich diese aufgrund der fehlenden Restkriechnachgiebigkeit gegenläufig verhalten müssten. Deswegen liegt die Vermutung nahe, dass die TTS-Daten der DMA nicht die korrekte Restkriechnachgiebigkeit angeben. Im Gegensatz zu den Messungen für die Boltzmannsche Superposition wird die Probe bei der TTS-Messung nicht sofort nach der Entlastungsphase wieder belastet, sondern die Probe wird nach der Entlastungszeit zunächst auf die nächste Temperaturstufe aufgeheizt und dort isotherm gehalten. Innerhalb dieses Zeitraums schreitet die Erholung der Probe weiter voran, sodass zum Beginn der erneuten

Belastung die angegebene Restkriechnachgiebigkeit nach der Entlastungszeit nicht mehr aktuell ist.

Durch eine programmtechnische Änderung der Messprozedur der DMA konnte erreicht werden, dass die Durchbiegung der Probe, aus der die aktuelle Restkriechnachgiebigkeit berechnet werden kann, über die gesamte Messzeit ausgegeben wird, auch wenn keine definierte Be- oder Entlastung erfolgt. Die dadurch entstehenden signifikanten Änderungen in der Restkriechnachgiebigkeit werden am Beispiel des Messparameters Entlastungszeit gezeigt. So ist in Tabelle 7.2 für eine TTS-Messung mit 10 °C-Temperaturstufen, 30 min Belastungszeit und 1-facher Entlastungszeit die Probendurchbiegung nach der Entlastungsphase und nach der isothermen Haltezeit aufgeführt.

Tabelle 7.2: Vergleich der Probendurchbiegung nach der Entlastungsphase und nach der isothermen Haltezeit (LY 1564)

Temperatur in °C	40	50	60	70	80	90
Durchbiegung nach Entlastungsphase in μm	4,09	6,36	9,62	17,55	50,19	262,7
Durchbiegung nach isothermer Haltezeit in μm	0	0	0	2,78	17,54	n.b.

Es zeigt sich, dass bei den unteren Temperaturstufen nach der isothermen Haltezeit die Durchbiegung der Probe wieder vollständig auf null zurückgeht, wodurch mit den bisherigen Messwerten der DMA eine falsche Restkriechnachgiebigkeit angenommen wird. Dies erklärt, warum bei den Ergebnissen ohne Offset die Kriechwerte in Abhängigkeit der Entlastungszeit nicht divergieren, da bei den unteren Temperaturen keine Restkriechnachgiebigkeit vorliegt und sie im weiteren Verlauf sehr gering ist, sodass sie erst bei häufiger Belastung, wie es bei den Temperaturstufen von 2,5 °C der Fall ist, einen maßgeblichen Einfluss auf die Kriechwerte hat. Im selben Maße führt die Addition der scheinbaren Restkriechnachgiebigkeit zu einer Überschätzung der Kriechwerte, die durch die kumulative Addition bei den höheren Temperaturstufen prägnanter wird, und täuscht so Abhängigkeiten von den Messparametern vor, die

voraussichtlich nicht vorliegen. Ein Vergleich der Probendurchbiegung nach der isothermen Haltezeit in Abhängigkeit der Entlastungszeit (siehe Tabelle 7.3) zeigt, dass je länger die Proben entlasten, desto höher ist die Temperatur, bei der sich eine volle Erholung einstellt, wobei die Restkriechnachgiebigkeit geringer ist. Diese Abhängigkeiten entsprechen den Ergebnissen zur Entlastung in Tabelle 7.1, wobei die Temperaturerhöhung eine vollständige Erholung ermöglicht, die bei 40 °C nicht erreicht werden konnte.

Tabelle 7.3: Vergleich der Probendurchbiegung nach der isothermen Haltezeit in Abhängigkeit der Entlastungszeit (LY 1564)

Temperatur in °C	40	50	60	70	80
1/2-fache Entlastungszeit	0	0	0,44	5,45	21,69
1-fache Entlastungszeit	0	0	0	2,78	17,54
2-fache Entlastungszeit	0	0	0	0	23,54

Wird nun wiederum der normierte erste Kriechwert über der Temperatur in Abhängigkeit der Entlastungszeit aufgetragen, wobei ein mit der realen Restkriechnachgiebigkeit korrigierter Offset genutzt wird, werden die Zusammenhänge in Abbildung 7.2 erhalten.

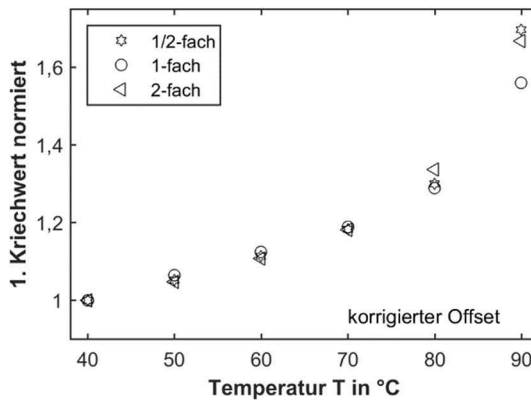


Abbildung 7.2: Abhängigkeit des 1. Kriechwerts von Temperatur und Entlastungszeit mit korrigiertem Offset (LY 1564)

Mit dem korrigierten Offset ist keine Tendenz in der Abhängigkeit von der Entlastungszeit mehr zu erkennen. Effekte, die durch die von der Entlastungszeit abhängigen unterschiedliche Erholung der Proben auftreten, werden, wie zu erwarten, durch die Addition des korrigierten Offsets ausgeglichen. Es tritt jedoch eine relativ große Streuung in der temperaturabhängigen Entwicklung der Messwerte auf. Bei den Messparametern Belastungszeit und Temperaturstufe wird durch den korrigierten Offset ebenfalls ein Ausgleich der Diskrepanzen erreicht, die zuvor ohne und insbesondere mit Offset entstanden sind. So wird angenommen, dass bei der temperaturabhängigen Entwicklung des ersten Kriechwerts nicht die Messparameter der bestimmende Faktor sind, sondern die korrekt angegebene Restkriechnachgiebigkeit von entscheidender Bedeutung ist und nicht vernachlässigt werden darf.

Da zur erheblichen Reduzierung des Messaufwands der korrigierte Offset nur für die veränderte Entlastungszeit als Messparameter vorliegt, wird die Steigung der temperaturabhängigen Kriechkurven anhand der Messdaten ohne Offset verglichen, da sich die Steigung der Kriechkurven durch die Offsetkorrektur nicht verändert. In Abbildung 7.3 ist die Steigung $K_2 \cdot n$ über der Temperatur aufgetragen, wobei in der oberen Graphik die Abhängigkeit von der Entlastungszeit, in der mittleren die von der Belastungszeit und in der unteren Graphik die Abhängigkeit von der Temperaturstufe dargestellt ist. Generell ist festzustellen, dass ebenso wie der erste Kriechwert auch die Steigung der Kriechkurve und somit die Kriechneigung des Materials mit steigender Temperatur zunimmt, wobei bei der maximalen Einsatztemperatur eine relativ hohe Streuung vorliegt.

Es ist keine Abhängigkeit der Kriechkurvensteigung von der Entlastungszeit und der Belastungszeit zu beobachten. Demgegenüber fällt das Steigungsprodukt $K_2 \cdot n$ geringer aus, je kleiner die gewählte Temperaturstufe ist. Das heißt, je öfter die Probe belastet wird, desto geringer ist die Steigung der Kriechkurve bei einer vergleichbaren Temperatur einer größeren Temperaturstufe. Somit wird angenommen, dass die Vorbelastung der Probe einen Einfluss auf die Ergebnisse der TTS-Messung hat, der besonders bei erhöhten Temperaturen auftritt. Wie stark sich dies auf die Superposition der Masterkurve auswirkt, wird im Kapitel 7.3 untersucht.

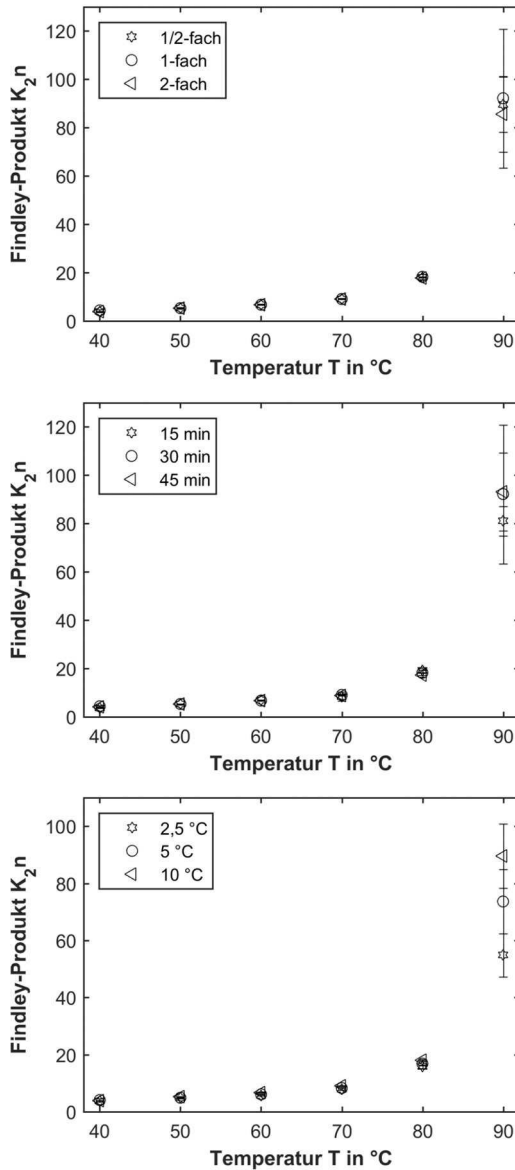


Abbildung 7.3: Abhängigkeit der Steigung K_{2n} von Temperatur und den Messparametern Entlastungszeit (Oben), Belastungszeit (Mitte) und Temperaturstufe (Unten), (LY 1564)

In Bezug auf die nachfolgende Superposition muss eine Belastungszeit gewählt werden, die lang genug ist, damit im Zusammenhang mit der gewählten Temperaturstufe eine hinreichende Überlappung der Kriechkurven zur eindeutigen Verschiebung gegeben ist. Gleichzeitig soll die Messzeit möglichst geringgehalten werden. Beide Bedingungen werden bei einer Belastungszeit von 30 min erfüllt. Damit die Veränderung der Messwerte durch die Vorbelastung der Proben in Bezug auf die Restkriechnachgiebigkeit und die Steigungsveränderung möglichst gering bleibt, werden für die Temperaturstufen 10 °C-Schritte ausgewählt. Zusätzlich wird so die TTS-Messzeit erheblich reduziert, wobei bei der gewählten Belastungszeit weiterhin eine hinreichende Überlappung der Kriechkurven vorliegt. Dementsprechend wird bei den anderen Materialien lediglich die Entlastungszeit als entscheidender Messparameter betrachtet, da er die anderen Zusammenhänge beeinflusst. Die Belastungszeit wird ebenso wie bei den TTS-Versuchen mit den Einzelproben konstant bei 30 min gehalten und die Temperaturstufe wird auf 10 °C festgesetzt.

7.1.2 Probeneinsatz

Um einschätzen zu können, wie sich die viskoelastische Belastungshistorie der konsekutiven Probe auf die Superposition auswirkt, wird dieser Probeneinsatz in diesem Kapitel mit den Ergebnissen des TTS-Versuchs verglichen, bei dem für jede Temperaturstufe eine neue unbelastete Probe verwendet wird. Die Belastungshistorie der konsekutiven Probe wird hierbei in Abhängigkeit der Entlastungszeit und der damit einhergehenden Restkriechnachgiebigkeit untersucht. Bei den Einzelproben werden für das Hauptsystem LY 1564 bei jeder Temperaturstufe drei Proben getestet und der Mittelwert der Kriechkurven gebildet, um einen Eindruck von der Probenstreuung zu erhalten. Bei den konsekutiven Proben mit korrigiertem Offset wird hingegen auf entsprechende Wiederholungsmessungen verzichtet.

Auch beim Vergleich des Probeneinsatzes wird zunächst die Entwicklung des ersten Kriechwerts über die Temperatur betrachtet. In Abbildung 7.4 sind neben den Kriechwerten für die Einzelproben die Kriechwerte der konsekutiven TTS-Messung ohne

Offset, mit Offset und mit korrigiertem Offset dargestellt, wobei hier beispielhaft als Entlastungszeit die 1/2-fache Belastungszeit gezeigt ist.

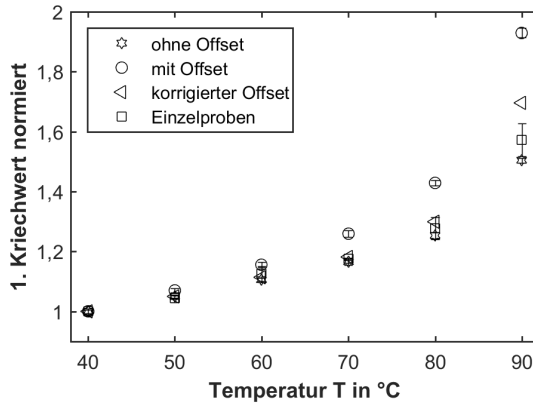


Abbildung 7.4: Abhängigkeit des 1. Kriechwerts von Temperatur: Vergleich Offset-varianten der konsekutiven Probe mit Einzelproben (LY 1564)

Die Einzelproben weisen eine höhere Streuung auf, wodurch Schwankungen in der Temperaturabhängigkeit des ersten Kriechwerts verursacht werden. Dies kann vor allem bei den niedrigen Temperaturen dazu führen, dass die Werte der Einzelprobe wechselnd oberhalb und unterhalb der konsekutiven Probe liegen können.

Durch den direkten Vergleich mit den Einzelproben wird der Einfluss der Restkriechnachgiebigkeit besonders deutlich. Wird der Offset mit der Restkriechnachgiebigkeit direkt nach der Entlastungsphase berechnet, werden die Kriechwerte, wie zuvor diskutiert, überschätzt und liegen vom Beginn der ersten Wiederholungsmessung bei 50 °C oberhalb der Kriechwerte der Einzelproben. Da sich bei der Korrektur des Offsets gezeigt hat, dass sich die konsekutiven Proben bis zu einer Temperatur von 60 °C vollständig erholen, ist der erste Kriechwert ohne Offset und mit korrigiertem Offset bis zu dieser Temperaturstufe gleich. Die Werte stimmen in diesem Temperaturbereich ebenfalls mit denen der Einzelproben überein, sodass die konsekutiven Proben hier als unbelastet betrachtet werden können. Zum Beginn der Belastung bei 70 °C liegt zum ersten Mal eine Restkriechnachgiebigkeit der konsekutiven Probe vor. Ab

diesem Punkt liegen der Kriechwerte ohne Offset, wie erwartet, unterhalb denen der Einzelproben, da die Restkriechnachgiebigkeit in den Messdaten der DMA nicht berücksichtigt wird. Jedoch gleicht der korrigierte Offset nach der isothermen Haltezeit nicht die ohne Offset entstandene Diskrepanz aus, sondern führt zu Kriechwerten, die oberhalb den Einzelproben liegen. Demnach führt die Vorbelastung, sobald sich die konsekutive Probe nicht mehr vollständig erholt, zu einem Unterschied in den Messwerten des TTS-Versuchs.

Die erläuterten Zusammenhänge sind bei den anderen Entlastungszeiten gleich, wobei die Streuung innerhalb der Temperaturabhängigkeit der Proben, sowohl bei den Einzelproben als auch bei den konsekutiven Proben (siehe Abbildung 7.2), dazu führen kann, dass die Werte der Einzelproben auch bei höheren Temperaturen mit denen ohne Offset oder mit korrigiertem Offset übereinstimmen können. Wie sich die diskutierten Einflüsse auf die Superposition auswirken, wird in Kapitel 7.3 untersucht.

Zur Reduzierung des Prüf- und Probenaufwands werden bei den anderen Materialien für die TTS-Versuche keine Wiederholungsmessungen durchgeführt. Um dennoch die Ergebnisse im Hinblick auf die Probenstreuung analysieren zu können, wird die Probenstreuung vom ersten Kriechwert bei 40 °C ermittelt, da dieser unabhängig von den Versuchsparametern ist. Die in Abbildung 7.4 dargestellten Zusammenhänge vom Harzsystem LY 1564 treten ebenfalls bei den anderen Harzsystemen auf.

Im Gegensatz dazu ist die Temperaturabhängigkeit der CFK-Proben wesentlich geringer, was dazu führt, dass insbesondere bei den Kriechwerten ohne Offset bei den niedrigen Temperaturen die Kriechkurve einer höheren Temperatur unterhalb der einer niedrigeren Temperatur liegt. In Kombination mit einer erhöhten Probenstreuung tritt diese Problematik auch verstärkt bei den TTS-Messungen mit Einzelproben auf. In diesem Fall kann keine Superposition der Kurven durchgeführt werden. Die Problematik ist für CFK 90° in Abbildung 7.5 anhand des ersten Kriechwerts dargestellt, wobei für die konsekutive Probe die Ergebnisse bei 1-facher Entlastungszeit aufgeführt sind.

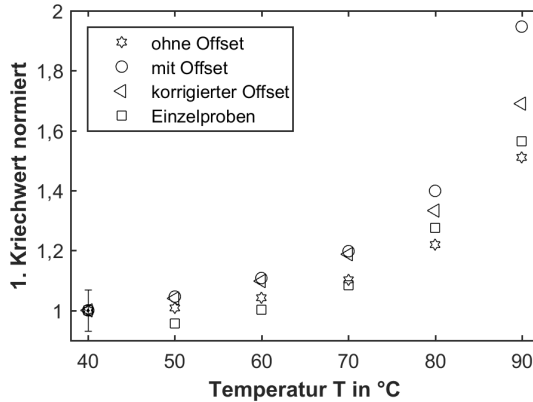


Abbildung 7.5: Abhängigkeit des 1. Kriechwerts von Temperatur: Vergleich Offsetvarianten der konsekutiven Probe mit Einzelproben (CFK 90°)

Es ist zu erkennen, dass die Probenstreuung bei CFK 90° so groß und die Temperaturabhängigkeit so gering ist, dass sich alle Kriechwerte bei 50 °C im Streubereich der 40 °C-Messung befinden. Aufgrund der lokalen Dehnungsüberhöhung der Harzmatrix im Faserverbund liegt bei den CFK-Proben auch bei den niedrigen Temperaturen nach der ersten Belastung eine Restkriechnachgiebigkeit vor. Deshalb befindet sich ohne Offset die 50 °C-Kurve unterhalb der 40 °C-Kurve, was aber durch die Addition des korrigierten Offsets wieder ausgeglichen werden kann. Bei den TTS-Ver suchen mit Einzelproben ist dieser Streuungseffekt noch größer, sodass erst die 70 °C-Kurve über der 40 °C-Kurve liegt. Da unbekannt ist, welche Verschiebung durch die Probenstreuung und welche durch die Temperaturabhängigkeit verursacht wird, kann die Diskrepanz bei den Einzelproben nicht ausgeglichen werden, weshalb eine Superposition bei diesem Material mit diesem Probeneinsatz nicht möglich ist. Über den Verlauf aller Temperaturstufen betrachtet, ist jedoch der erläuterte generelle Zusammenhang zwischen Einzelproben und der konsekutiven Probe auch bei CFK 90° zu beobachten.

Bei den CFK-Proben in 0° ist hingegen keine solche Tendenz des ersten Kriechwerts mehr zu erkennen. Wie aus Abbildung 7.6 hervorgeht, ist das Verhältnis von hoher Probenstreuung und geringer Temperaturabhängigkeit so ungünstig, dass nahezu alle

Kriechwerte der höheren Temperaturstufen innerhalb der Streuung der 40 °C-Messung liegen. Bei der TTS-Messung mit Einzelproben werden auch bei CFK 0° keine mit der Temperatur kontinuierlich steigenden Kriechwerte erreicht, wodurch eine Superposition ausgeschlossen wird.

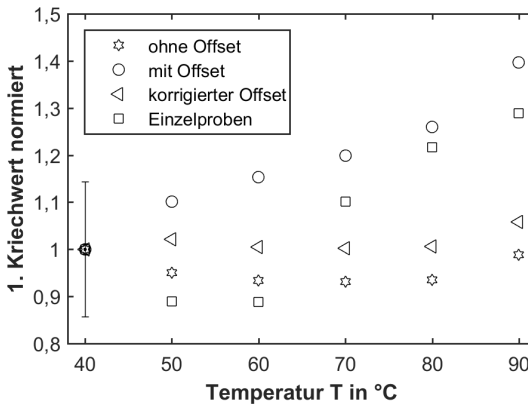


Abbildung 7.6: Abhängigkeit des 1. Kriechwerts von Temperatur: Vergleich Offsetvarianten der konsekutiven Probe mit Einzelproben (CFK 0°)

Wider Erwarten wird bei diesem Material bis auf die Belastung bei 40 °C nach der isothermen Haltezeit von der DMA keine Restkriechnachgiebigkeit mehr angezeigt, wodurch nicht nur die Kriechwerte ohne Offset, sondern auch die mit korrigierten Offset zu gering ausfallen. Die CFK-Probe in 0° ist so steif, dass im Grenzbereich der DMA gearbeitet wird und somit keine verlässlichen Messdaten für die Zeit-Temperatur-Superposition ermittelt werden können. Die Auslenkung ist so gering, dass nicht zu vernachlässigende Fehler bei der Angabe der Restkriechnachgiebigkeit vorliegen. Dementsprechend kann auch bei dem konsekutiven Probeneinsatz keine Superposition durchgeführt werden, weshalb das Material CFK 0° in Bezug auf die Superposition nicht weiter betrachtet wird.

Zur Auswertung, inwiefern die temperaturabhängige Steigung der Kriechkurven vom Probeneinsatz abhängig ist, wird bei den konsekutiven Proben mit korrigierten Offset der Mittelwert über alle Entlastungszeiten gebildet, da, wie zuvor diskutiert, keine

Abhängigkeit von der Entlastungszeit besteht und so ein Eindruck von der Probenstreuung erlangt werden kann. Die über das Kriechprodukt $K_2 \cdot n$ dargestellte Kriechneigung ist bei der TTS-Messung mit Einzelproben bei allen untersuchten Materialien höher als bei der konsekutiven Probe, wobei der Unterschied mit steigender Temperatur zunimmt. Dieser Zusammenhang wird besonders gut beim Harzsystem LY 556 sichtbar, wie in Abbildung 7.7 zu sehen ist.

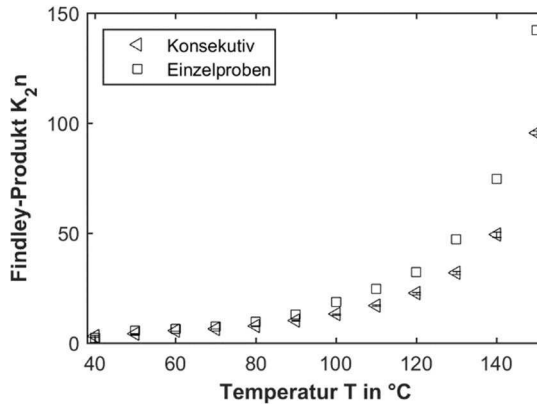


Abbildung 7.7: Steigung der Kriechkurve $K_2 \cdot n$ in Abhängigkeit der Temperatur: Vergleich konsekutive Probe mit Einzelproben (LY 556)

Das heißt, dass ungeachtet dessen die Auslenkung der Proben auf null zurückgeht, dennoch bei den konsekutiven Proben eine Vorbelastung entsteht, die bei einer vergleichbaren initialen Kriechnachgiebigkeit zu einer verringerten Kriechneigung gegenüber den unbelasteten Einzelproben führt. Da bei der Zeit-Temperatur-Superposition mit Einzelproben häufig eine Überschätzung der Langzeitmessung eintritt, könnte die reduzierte Kriechneigung der konsekutiven Probe hier zu einer Annäherung an die Langzeitmessung führen, da so die Versteifung des Materials während der Langzeitmessung besser abgebildet wird. Wie sich dieser durch den Probeneinsatz entstehende Unterschied in den Messwerten auf die Bildung der Masterkurve auswirkt, wird detailliert in Kapitel 7.3 diskutiert, nachdem zuvor im nächsten Kapitel die eingesetzten Superpositionsmethoden erläutert werden.

7.2 Superpositionsmethoden

Um eine geeignete Superpositionsmethode eruieren zu können, muss zunächst geklärt werden, ob es sich bei den Harzsystemen und Faserverbunden um thermorheologisch einfache oder komplexe Materialien handelt. Bei einem thermorheologisch einfachen Material führt nach der doppeltlogarithmischen Umwandlung der Messdaten eine rein horizontale Verschiebung zu einer glatt überlagerten Masterkurve, wohingegen bei einem thermorheologisch komplexen Material zusätzlich eine vertikale Verschiebung erforderlich ist. Wie bereits in der Problemstellung (Kapitel 1.1) diskutiert wurde, herrscht hier in der Literatur keine einheitliche Meinung, was unter anderem mit der verwendeten Superpositionsmethode zusammenhängt. Auch heutzutage wird die Superposition noch häufig manuell vorgenommen [16, 29, 37], wodurch die Einschätzung einer bestmöglich überlagerten Kurve subjektiv vom Anwender abhängig ist und einen beträchtlichen Interpretationsspielraum zulässt, der zu erheblichen Unterschieden in der Verschiebung führt. Darüber hinaus wird die Gültigkeit des TTS-Prinzips zumeist davon abhängig gemacht, dass eine glatt überlagerte Masterkurve gebildet werden kann, ohne dass eine Überprüfung mit entsprechenden Langzeitmessungen realisiert wird [30, 31, 33, 35, 97]. Wie der Vergleich der Langzeitmessung vom Harzsystem LY 1564 mit den Masterkurven einer reinen horizontalen Superposition in Abbildung 7.11 zu Beginn von Kapitel 7.3 zeigt, entstehen bei der Annahme eines thermorheologisch einfachen Materials weder glatt überlagerte Masterkurven, noch bilden diese Masterkurven näherungsweise die Langzeitmessung ab. Dieses Ergebnis tritt unabhängig von den Versuchsparametern und der Superpositionsmethode bei allen untersuchten Materialien auf, sodass in dieser Arbeit eine thermorheologische Komplexität der Harzsysteme und Faserverbunde festgestellt wird.

Wenn eine zusätzliche vertikale Verschiebung notwendig wird, nimmt die Komplexität bei der manuellen Auswertung deutlich zu, wodurch Fehler entstehen, da verschiedene Wertepaare von horizontaler und vertikaler Verschiebung eine ähnlich gute Überlagerung zur Folge haben. Daher wurden in vorangegangenen Forschungsarbeiten Normierungen entwickelt, die den vertikalen Verschiebungsfaktor, der die reine vom viskoelastischen Verhalten unabhängige Temperaturabhängigkeit des Materials

darstellt, getrennt von der horizontalen Verschiebung ermitteln. Hierbei wird von Ferry-Fitzgerald eine Normierung über die Temperaturabhängigkeit der Dichte vorgeschlagen [10] und McCrum-Morris verfolgen einen Ansatz über das Verhältnis vom relaxierten und unrelaxierten Schubmodul eines Torsionsschwingversuchs [43]. Nachfolgende Arbeiten haben jedoch gezeigt, dass die vertikale Verschiebung mit diesen Normierungsansätzen zu hoch ausfällt, sodass entweder keine horizontale Superposition mehr durchgeführt werden kann oder diese für die Vorhersage der Langzeitmessung zu gering ausfällt [16, 28]. Wolfseher [28] schlägt daher in seiner Arbeit vor, die Kriechneigung der Materialien sowohl temperatur- als auch spannungsabhängig zu messen. Mit einem geeigneten Modell zur Beschreibung der Spannungsabhängigkeit wird der erste Kriechwert auf die Spannung von 0 MPa extrapoliert, um so die spannungsunabhängige Temperaturabhängigkeit der Kriechnachgiebigkeit als Normierung für die vertikale Verschiebung zu nutzen. Dennoch verwendet Wolfseher neben der vertikalen und horizontalen Verschiebung zusätzlich eine Drehung der Kriechkurven, um eine Masterkurve zu bilden, die die Langzeitmessung näherungsweise abbildet.

Da bei den Kriechmessungen in der DMA keine Spannungsabhängigkeit der Kriechneigung ermittelt werden konnte (siehe Kapitel 6.1.1), kann der Normierungsansatz von Wolfseher in dieser Arbeit nicht überprüft werden. Allerdings kann der Ansatz auch auf den in Kapitel 6.1.2 diskutierten Spannungssweep angewendet werden, indem durch die Extrapolation einer angepassten Potenzfunktion die Temperaturabhängigkeit des Materials bei der Spannung von 0 MPa ermittelt wird. Eine zweite in dieser Arbeit getestete Methode zur vertikalen Normierung verwendet die Temperaturabhängigkeit des Speichermoduls aus der dynamisch-mechanischen Analyse, da hier bereits im Kapitel 6.3.4 die Korrelation dieser beiden Messungen identifiziert wurde. Aber auch mithilfe dieser beiden Normierungsansätze wird die vertikale Verschiebung überschätzt, sodass die Kriechkurven höherer Temperaturen unterhalb die Kriechkurve der Referenztemperatur verschoben werden, wodurch keine horizontale Verschiebung mehr durchgeführt werden kann.

Daher wird in dieser Arbeit eine graphische Ermittlung der vertikalen und horizontalen Verschiebung durchgeführt, wie sie bereits von Shapery einer Normierung vorgezogen wird [18]. Aufgrund der genannten Nachteile einer manuellen Verschiebung, wird eine reproduzierbare, automatisierte Lösung zur Superposition gesucht, die eine eindeutige mathematische Definition für die beste glatte Überlagerung zweier Kriechkurven hat. Die von Lewen [38] entwickelte IKV-Methode verwendet zur Superposition die Steigung der Kriechkurven innerhalb der doppeltlogarithmischen Auftragung, indem in definierten Abständen der Steigungsquotient von Zeit über Kriechnachgiebigkeit gebildet und jeweils gegen den Kriechnachgiebigkeitsmittelwert dieses Gradienten aufgetragen wird. Eine Integration der resultierenden Kurve und eine anschließende Spiegelung an der 45° -Achse führt zu einer Stammfunktion, wobei die Integrationskonstante der Verschiebung der Stammfunktion auf den ersten Messwert der Referenzkurve entspricht, wodurch die Masterkurve entsteht. Da die IKV-Methode eine vertikale Verschiebung lediglich über die bereits ausgeschlossene Normierung zulässt, wird sie nicht weiter betrachtet. Eine gleichzeitige vertikale und horizontale graphische Verschiebung wird möglich, wenn ein mathematischer Algorithmus determiniert wird, der abhängig von beiden Verschiebungsfaktoren die optimale Lösung für eine zuvor festgelegte mathematische Definition der besten Überlagerung findet. Auf dieser Grundlage werden in den nachfolgenden Kapiteln drei solche automatisierten Superpositionsmethoden erläutert, hinsichtlich der Überlagerungsgüte und der Robustheit des Prozesses bewertet und jeweils die Vor- und Nachteile diskutiert.

7.2.1 Cai-Nakada

Bei der von Cai-Nakada entwickelten Superpositionsmethode [36] wird die Kriechkurve höherer Temperatur T_2 mithilfe des horizontalen Verschiebungsfaktors $\log a_T$ und vertikalen Verschiebungsfaktors $\log a_T$ schrittweise auf die Kriechkurve der Referenztemperatur T_{ref} verschoben (siehe Abbildung 7.8). Abhängig von dieser Verschiebung wird für jede Kombination der Verschiebungsfaktoren jeweils mit den gesamten Datenpunkten beider Kriechkurven eine Regression durchgeführt, wobei als

Funktion ein Polynom 4. Grades eingesetzt wird, da es eine ausreichende Abbildungs-
genauigkeit gezeigt hat. Der erläuterte Zusammenhang ist neben der Abbildung eben-
falls in Gleichung (7.1) aufgeführt, wobei die Variablen k_1 bis k_5 die Regressions-
konstanten darstellen.

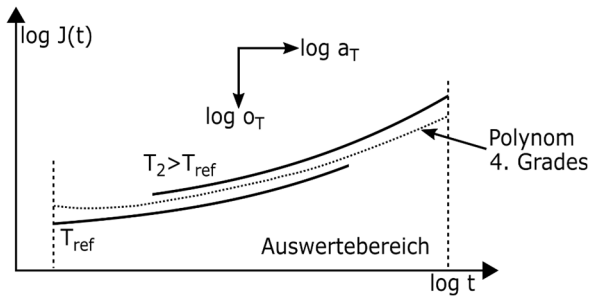


Abbildung 7.8: Schema zur Superpositionsmethode Cai-Nakada

Das Kriterium für die optimale Überlagerung ist bei dieser Methode erfüllt, wenn das Bestimmtheitsmaß R^2 der Regression maximal ist. Das Bestimmtheitsmaß definiert sich hierbei über den Quotienten der Residuenquadratsumme über der totalen Quadratsumme, der vom Idealwert eins abgezogen wird. Die Residuenquadratsumme wiederum entspricht der Summe der Abweichungen zwischen den Datenpunkten J_i und den Regressionswerten \hat{J}_i , wohingegen die totale Quadratsumme die Abweichung zwischen den Datenpunkten und dem Mittelwert der Regression \bar{J} beschreibt.

$$J\left([t_{T_{ref}}, t_{T_2} + \log a_T]\right) = [J_{T_{ref}}, J_{T_2} - \log o_T] \quad (7.1)$$

$$= k_1 t^4 + k_2 t^3 + k_3 t^2 + k_4 t + k_5$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (J_i - \hat{J}_i)^2}{\sum (J_i - \bar{J})^2} \quad (7.2)$$

Das maximale Bestimmtheitsmaß legt folglich die Verschiebungskombination fest, an der die Summe der y-Achsenabstände zwischen den beiden Kriechkurven und der

Polynomregression am geringsten ist. Dies ist gleichzeitig per Definition die Kombination, bei der die Summe der y-Achsenabstände des überlappenden Bereichs der beiden Kriechkurven am geringsten ist, was einer optimalen Überlagerung entspricht. Mit der beschriebenen Superpositionsmethode von Cai-Nakada kann die Verschiebung mathematisch objektiv und reproduzierbar durchgeführt werden. Durch die Regression ist die Methode robust gegenüber kleineren Messschwankungen innerhalb der Kriechkurven und es ist keine weitere Datenaufbereitung notwendig. Die Überlagerungsbetrachtung findet nicht nur im überlappenden Bereich statt, sondern der Auswertebereich der Methode erstreckt sich stets über die gesamte Länge beider Kriechkurven, wodurch zusätzlich die Fortsetzung der oberen Kriechkurve über den Überlappungsbereich hinaus in das Kriterium der optimalen Überlagerung integriert wird. Jedoch stellt die Regression über den Polynomfit eine rein mathematische Beschreibung für die Extrapolation über den Überlappungsbereich hinaus dar, der kein Materialmodell zugrunde liegt. Durch die sich mit jedem Verschiebungsschritt wiederholende Regressionsberechnung hat diese Superpositionsmethode einen relativ hohen Rechenaufwand.

7.2.2 Naya-Meneses

Die von Naya-Meneses vorgeschlagene Superpositionsmethode [39] hingegen teilt die vertikale und horizontale Verschiebung in zwei Berechnungsschritte auf. Mit der Begründung, dass bei der Ableitung einer einfachen Geradengleichung $f(x)$ mit der Steigung m der y-Achsenabschnitt b entfällt (Gleichung (7.3)), wird durch die Ableitung der doppeltlogarithmischen Kriechkurven auf gleiche Weise der y-Achsenabschnitt und damit einhergehend die vertikale Verschiebung eliminiert, wodurch die horizontale Verschiebung separat betrachtet werden kann (Gleichung (7.4)).

$$f(x) = m * x + b \qquad f'(x) = m \qquad (7.3)$$

$$J(t + \log a_T) - \log a_T \qquad J'(t + \log a_T) \qquad (7.4)$$

Dementsprechend wird in einem ersten Schritt durch die ausschließliche horizontale Verschiebung der Ableitung $\log J'(t)$ der Verschiebungsfaktor $\log a_T$ ermittelt, wie in Abbildung 7.9 links dargestellt ist. Der resultierende horizontale Verschiebungsfaktor wird daraufhin auf die ursprüngliche Kriechkurve J_{T_2} angewendet und in einem zweiten Schritt wird die noch notwendige vertikale Verschiebung $\log o_T$ eruiert, die für eine optimale Überlappung der Kriechkurven notwendig ist (Abbildung 7.9 rechts).

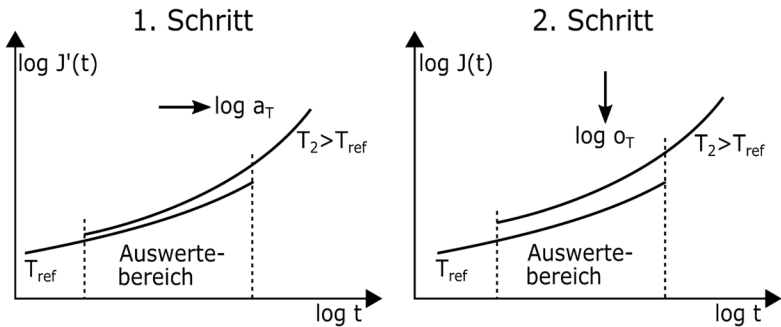


Abbildung 7.9: Schema zur Superpositionsmethode Naya-Meneses

Das Kriterium für die optimale Überlagerung ist hierbei bei der horizontalen Verschiebung erreicht, wenn die Summe der y-Achsenabstände der Datenpunkte beider Kriechkurven im Überlappungsbereich minimal ist. Da bei der schrittweisen Verschiebung der Kriechkurve höherer Temperatur J'_{T_2} mit dem Lauffaktor j , der von null bis zum letzten Datenpunkt der Referenzkurve in n Schritten geht, die Anzahl der Datenpunkte $i=n$ im Überlappungsbereich mit jedem Verschiebungsschritt um j reduziert wird, ist es notwendig die Summe der y-Achsenabstände durch die jeweilige Anzahl der Datenpunkte im Überlappungsbereich $(n-j)$ zu teilen. So findet eine Normierung der Summe statt, ohne die das Minimum unweigerlich erreicht wird, wenn die wenigsten y-Achsenabstände berechnet werden, was einer vollständigen Verschiebung der oberen Kriechkurve ohne einen zurückbleibenden Überlappungsbereich entspricht. Der beschriebene Algorithmus zur Bestimmung von $\log a_T$ ist in Gleichung (7.5) zusammengefasst.

$$\log a_T (J_{T_{ref}}, J_{T_2}) = t_{j_{min}} - t_1 \text{ wenn für}$$

$$j_0^{n-1} = \min \left[\left\{ \sum_{i=1}^{n-j} |J'_{ref}(t_{i+j}) - J'_{T_2}(t_i)| \right\} / (n-j) \right] \quad (7.5)$$

Auch bei der anschließenden vertikalen Verschiebung ist das Kriterium der optimalen Überlagerung das Minimum der Summe der y-Achsenabstände im Überlappungsbereich der beiden Kriechkurven. Der Überlappungsbereich ist in diesem Fall bereits über das Ergebnis des Lauffaktors j_{min} beziehungsweise den horizontalen Verschiebungsfaktor fest definiert. Es wird nun abhängig vom vertikalen Lauffaktor k , der die obere Kriechkurve bis maximal auf die Höhe des ersten Kriechwerts der unteren Kurve verschiebt, wiederum das Minimum der Summe ermittelt, wobei hier durch den konstanten Überlappungsbereich eine Normierung nicht mehr notwendig ist (siehe Gleichung (7.6)).

$$\log o_T (J_{T_{ref}}, J_{T_2}) = k_{min} \text{ wenn für}$$

$$k_0^{J_{T_2}(t_1) - J_{T_{ref}}(t_1)} = \min \left[\left\{ \sum_{i=1}^{n-j_{min}} |J_{T_{ref}}(t_{i+j_{min}}) - (J_{T_2}(t_i) - k)| \right\} \right] \quad (7.6)$$

Auch mit der Superpositionsmethode von Naya-Meneses kann die Verschiebung mathematisch objektiv und reproduzierbar durchgeführt werden. Da für die Ermittlung des horizontalen Verschiebungsfaktors die Steigungen der Kriechkurven verwendet werden, ist das Verfahren nicht sehr robust gegenüber Messschwankungen, da diese ebenfalls zu Steigungsschwankungen führen. Die Superpositionsmethode arbeitet wesentlich besser mit den Regressionswerten eines entsprechenden viskoelastischen Modells. Aufgrund dessen, dass die vertikale und horizontale Verschiebung getrennt voneinander durchgeführt werden, können sich diese nicht gegenseitig beeinflussen und die notwendige Rechenleistung ist sehr gering. Aus demselben Grund kann jedoch

mit diesem Algorithmus keine reine horizontale Verschiebung der Kriechkurven umgesetzt werden. Da nur die Datenpunkte im Überlappungsbereich ausgewertet werden, ist bei dieser Methode zum einen keine Extrapolation von Daten notwendig. Zum anderen wird aber im gleichen Zuge die Fortsetzung der Kurven über den Überlappungsbereich hinaus und somit die Entwicklungstendenz der Masterkurve nicht betrachtet. Auch bei der Superpositionsmethode von Naya-Meneses handelt es sich um eine rein mathematische Betrachtung der Überlagerung, die auf keinem Materialmodell beruht.

7.2.3 Extrapolationsmethode

Im Gegensatz zu den anderen beiden Superpositionsmethoden aus der Literatur wird bei der in dieser Arbeit entwickelten Extrapolationsmethode die untere Kriechkurve der Referenztemperatur mit dem zuvor in dieser Arbeit ausgewählten Findley-Modell angepasst und extrapoliert. Die Kriechkurve höherer Temperatur wird daraufhin mithilfe des horizontalen Verschiebungsfaktors $\log a_T$ und vertikalen Verschiebungsfaktors $\log o_T$ schrittweise auf die Kriechkurve der Referenztemperatur verschoben, wobei in diesem Fall im ausgewerteten Überlappungsbereich nun teilweise Messwerte und Extrapolationswerte genutzt werden, wie in Abbildung 7.10 dargestellt ist.

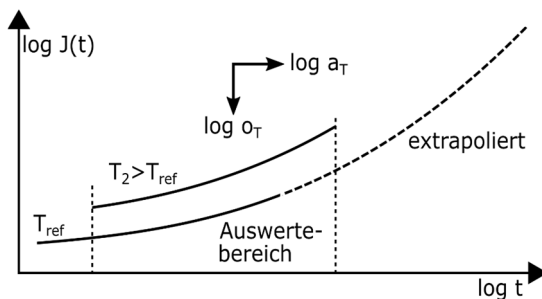


Abbildung 7.10: Schema zur Superpositionsmethode Extrapolation

Abhängig von den bereits eingeführten Lauffaktoren j und k für die horizontale und vertikale Verschiebung ist das Kriterium für eine optimale Überlagerung bei dieser

Methode das Minimum der Quadratsumme der y-Achsenabstände der Datenpunkte im Überlappungsbereich. Durch die Extrapolation der Referenzkurve hat der Überlappungsbereich unabhängig von der Verschiebung immer die Länge der oberen Kriechkurve und somit eine gleichbleibende Anzahl an Datenpunkten n , wodurch eine Normierung auf die Anzahl der Datenpunkte unnötig ist. Der Algorithmus für die Superposition ist in Gleichung (7.7) zusammengefasst.

$$\begin{aligned} \log a_T(J_{T_{ref}}, J_{T_2}) &= t_{j_{min}} - t_1 \text{ und} \\ \log o_T(J_{T_{ref}}, J_{T_2}) &= k_{min} \text{ wenn für} \end{aligned} \quad (7.7)$$

$$j_0^{n-1}, k_0^{J_{T_2}(t_1) - J_{T_{ref}}(t_1)} = \min \left[\sum_{i=1}^n \left((J_{T_2}(t_i) - k) - J_{T_{ref}, extr.}(t_{i+j}) \right)^2 \right]$$

Die Extrapolationsmethode berücksichtigt durch die Anpassung mit dem Findley-Modell und die anschließende Extrapolation das viskoelastische Materialverhalten, wobei weiterhin ein mathematisch objektives und reproduzierbares Verfahren gegeben ist. Durch die Extrapolation, deren Gültigkeit im angewendeten Zeitbereich in Kapitel 6.2.2 nachgewiesen worden ist, werden bei der Superposition nicht nur die überlappenden Messwerte, sondern auch die wahrscheinliche Fortsetzung der Kriechkurve berücksichtigt. Damit hat dieses Verfahren am meisten mit der manuellen Verschiebung gemein, da die durchführende Person stets nicht nur den Überlappungsbereich der Kurven, sondern auch deren wahrscheinliche Fortsetzung in die Entscheidung mit einbezieht. Nichtsdestotrotz ist die Extrapolation vom gewählten Materialmodell abhängig und kann somit vom realen Verlauf der Kriechkurve abweichen, was die Superposition beeinflusst. Zusätzlich wird die Anpassung des Materialmodells von den Messwerten bestimmt und die Extrapolation ist dadurch von Messschwankungen abhängig, die besonders bei der kurzen Messzeit von 30 min ins Gewicht fallen können. Durch die Extrapolation wird die Verschiebung zu einem gewissen Maß vorgegeben, wodurch bei dieser Superpositionsmethode mitunter nicht die mathematisch bestmögliche, glatte Überlagerung der Masterkurve erzielt wird.

Eine Zusammenfassung der jeweiligen Vor- und Nachteile der erläuterten Superpositionsmethoden ist in Tabelle 7.4 zu finden.

Tabelle 7.4: Vor- und Nachteile der Superpositionsmethoden

	Vorteile	Nachteile
Cai-Nakada	<ul style="list-style-type: none"> - Überlagerungsbetrachtung unter Einbezug aller Datenpunkte beider Kurven - Mathematisch objektiv und reproduzierbar - Keine Extrapolation notwendig 	<ul style="list-style-type: none"> - Durch sich wiederholenden Polynomfit aufwendigste Berechnung - Polynomfit rein mathematisch, kein Bezug zum Materialverhalten
Naya-Meneses	<ul style="list-style-type: none"> - Vertikale und horizontale Verschiebung sind voneinander getrennt - Schnellste Berechnung - Mathematisch objektiv und reproduzierbar - Keine Extrapolation notwendig 	<ul style="list-style-type: none"> - Keine reine horizontale Verschiebung möglich - Überlagerungsbetrachtung nur im Bereich der tatsächlich überlagerten Punkte - Mit Messwerten aufgrund von Steigungsänderungen nicht möglich - Rein mathematisch, kein Bezug zum Materialverhalten
Extrapolation	<ul style="list-style-type: none"> - Superposition beruht auf Materialverhalten - Mathematisch objektiv und reproduzierbar - Überlagerung betrachtet nicht nur überlagerte Punkte, sondern auch die wahrscheinliche Fortsetzung - Größte Ähnlichkeit mit manueller Superposition 	<ul style="list-style-type: none"> - Extrapolation vom Materialmodell abhängig - Extrapolation kann von Realität abweichen - Aufgrund vorgegebener Verschiebungspunkte nicht „beste“ glatte Überlagerung

7.3 Vergleich der Masterkurven mit den Langzeitmessungen

Auf Grundlage der in den beiden vorherigen Kapiteln erarbeiteten Erkenntnisse bezüglich der Versuchsparameter und der Superpositionsmethoden werden nun in diesem Kapitel die daraus resultierenden Masterkurven mit den Langzeitmessungen verglichen. Hierbei wird zunächst das Hauptsystem LY 1564 intensiv betrachtet und in den nachfolgenden Kapiteln die Abhängigkeit der Superposition von der Superpositionsmethode, der Offsetkorrektur und den Messparametern der konsekutiven Probe sowie dem Probeneinsatz diskutiert. Im Anschluss wird die Übertragbarkeit der final ausgewählten Methodik auf die weiteren Materialien geprüft und somit eine Generalisierung der Erkenntnisse geschaffen.

Aufgrund der eingeschränkten Möglichkeit zur Superposition bei den Faserverbundproben wird untersucht, ob die in Kapitel 6.3.2 eingesetzten Mischungsregeln ebenfalls zur Berechnung der Faserverbundmasterkurven aus der Masterkurve des Harzsystems angewendet werden können. Abschließend wird analog zur Modellevaluation in Kapitel 6.2 die Abweichung der Masterkurve von der Langzeitmessung angegeben und ein Vergleich der beiden Vorhersagemethoden für die viskoelastischen Eigenschaften im Kriechversuch angestellt. Neben den Masterkurven selbst hat die Superposition die vertikalen und horizontalen Verschiebungsfaktoren zum Ergebnis, deren Temperaturabhängigkeit im nachfolgenden Kapitel 7.4 untersucht wird.

Bei allen Superpositionsmethoden werden vor der Verschiebung zunächst die Messwerte der Kriechkurven mit dem Findley-Modell angepasst, um Messungenauigkeiten, insbesondere Steigungsschwankungen, auszugleichen und eine Interpolation zu ermöglichen. So wird der für die Superposition notwendige äquidistante Abstand der Datenpunkte bei der doppeltlogarithmischen Auftragung gewährleistet und die Anzahl der Datenpunkte kann frei gewählt werden. Es hat sich bei allen Superpositionsmethoden gezeigt, dass bei einer Datenpunktzahl von $n=250$ und einer daraus folgenden horizontalen Verschiebungsschrittweite von 0,01 bei einem moderaten Rechenaufwand eine Konvergenz bezüglich des Verschiebungsfaktors $\log a_T$ erreicht

wird. Obwohl beim vertikalen Verschiebungsfaktor $\log a_T$ die Schrittweite vom vertikalen Abstand der Kurven zueinander abhängig ist, haben sich auch hier 250 Verschiebungsschritte als ausreichend für eine Konvergenz erwiesen. Im Nachfolgenden sind die Langzeitkurve stets als schwarze durchgehende Linie und die Masterkurven als gestrichelte Linien dargestellt.

Wie bereits bei der Einleitung zu den Superpositionsmethoden erwähnt, führt bei der Annahme eines thermorheologisch einfachen Materials eine reine horizontale Verschiebung nicht zu einer glatten überlagerten Masterkurve. Da mit der Superpositionsmethode von Naya-Meneses keine ausschließliche horizontale Verschiebung durchgeführt werden kann, wird die horizontale Superposition mit der Cai-Nakada-Methode und der Extrapolationsmethode getestet. Das Ergebnis ist beispielhaft für eine konsekutive Probe der Temperaturstufe 10°C , der Belastungszeit 30 min, der $\frac{1}{2}$ -fachen Entlastungszeit und dem korrigierten Offset in Abbildung 7.11 zu sehen.

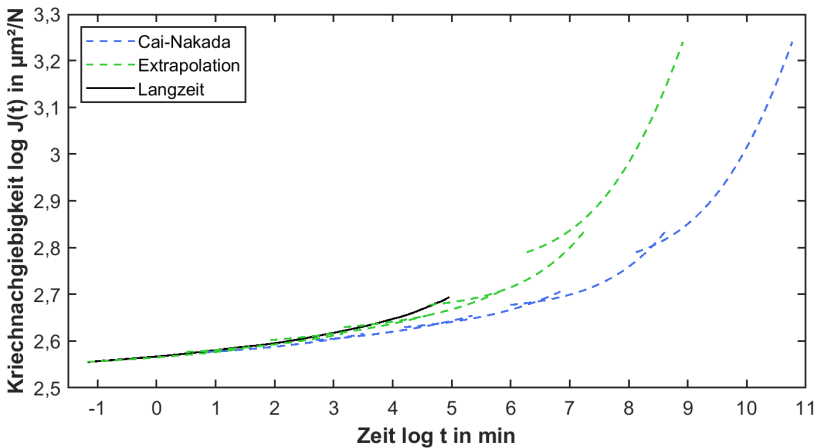


Abbildung 7.11: Horizontale Superposition (LY 1564)

Es ist eindeutig zu erkennen, dass die Langzeitmessung bei einer ausschließlich horizontalen Verschiebung stark unterschätzt wird. Die Masterkurven weisen bei beiden Superpositionsmethoden keine glatte Überlagerung auf, wobei bei Cai-Nakada fast kein Überlappungsbereich mehr vorhanden ist. Die Extrapolationsmethode liegt näher

an der Langzeitmessung, da eine Verschiebung der oberen Kriechkurve, die signifikant über die Extrapolation der unteren Kurve hinausgeht, durch den Algorithmus behindert wird. Aufgrund der Ergebnisse werden alle Materialien dieser Arbeit als thermorheologisch komplex eingestuft und bei den nachfolgenden Superpositionen für die Masterkurven eine vertikale Verschiebung zugelassen.

7.3.1 Abhängigkeit von der Superpositionsmethode

Es wird zunächst die Güte der Überlagerung der drei Superpositionsmethoden anhand der konsekutiven Probe mit der Temperaturstufe 10 °C, der Belastungszeit 30 min, der ½-fachen Entlastungszeit und dem korrigierten Offset betrachtet und anschließend ein Vergleich der Masterkurven in Bezug auf die Langzeitmessung vorgenommen. Die aus diesem Beispiel resultierenden Erkenntnisse können auch auf die anderen Versuchsparameter und Materialien übertragen werden.

Die mit der Cai-Nakada-Superpositionsmethode erstellte Masterkurve zeigt eine optimal glatte Überlagerung, wie in Abbildung 7.12 zu sehen ist. In den Überlappungsbereichen der Kriechkurven ist keine Abweichung der Datenpunkte zu erkennen.

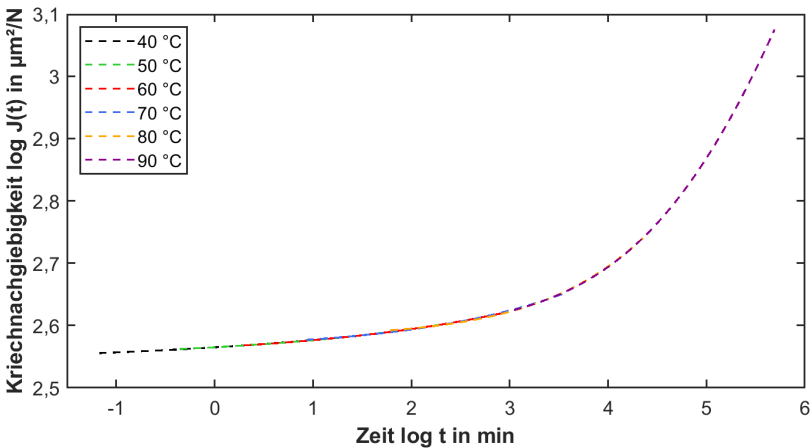


Abbildung 7.12: Masterkurve mit Cai-Nakada-Superpositionsmethode (LY 1564)

Ähnlich stellt es sich bei der Naya-Meneses-Superposition dar, wie in Abbildung 7.13 zu sehen ist. Auch hier wird eine glatt überlagerte Masterkurve erhalten, wobei jeweils bei den höheren Temperaturen zu Beginn einer Kriechkurve eine minimale Abweichung der Datenpunkte mit der unteren Kurve zu erkennen ist.

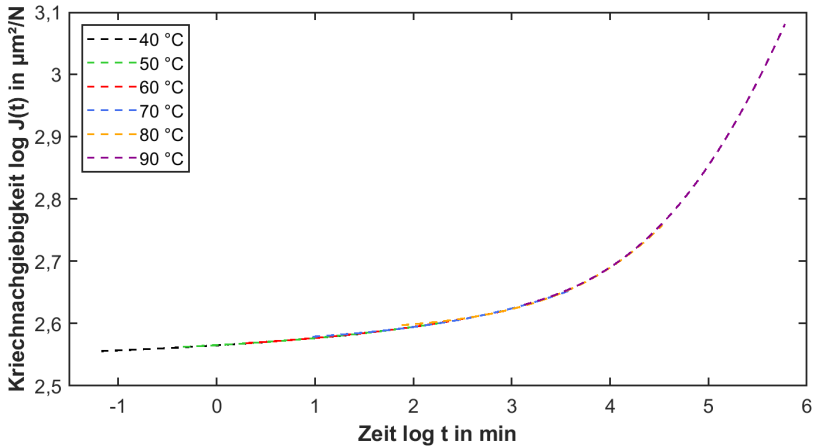


Abbildung 7.13: Masterkurve mit Naya-Meneses-Superpositionsmethode (LY 1564)

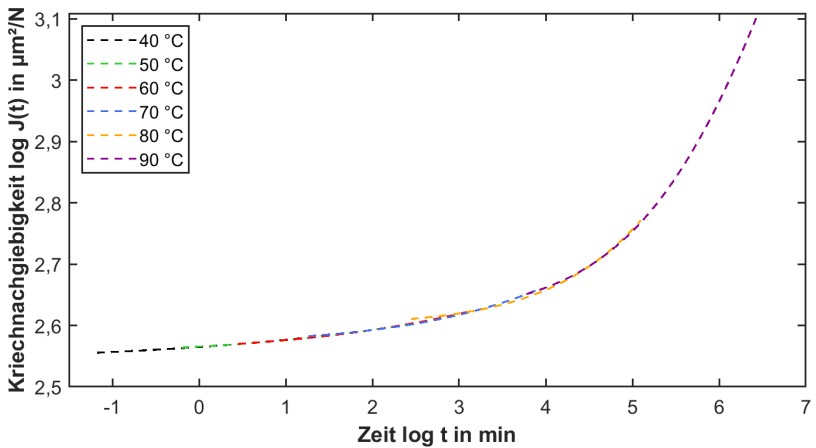


Abbildung 7.14: Masterkurve mit Extrapolationssuperpositionsmethode (LY 1564)

7 Zeit-Temperatur-Superposition

In Abbildung 7.14 ist die mit der Extrapolationsmethode superponierte Masterkurve abgebildet, die gleichermaßen eine glatte Überlagerung inne hat. Lediglich die Kriechkurve bei 80 °C weist leichte Abweichungen gegenüber den angrenzenden Kriechkurven auf.

Jeweils für sich genommen führen alle drei getesteten Superpositionsmethoden zu einer glatten Überlagerung der Masterkurve und erfüllen somit das Kriterium zur gültigen Anwendbarkeit des TTS-Prinzips. Ein Vergleich der Masterkurven untereinander und mit der Langzeitmessung in Abbildung 7.15 zeigt jedoch, dass bei vergleichbarer Überlagerungsgüte die Vorhersage der Masterkurven signifikant unterschiedlich ist.

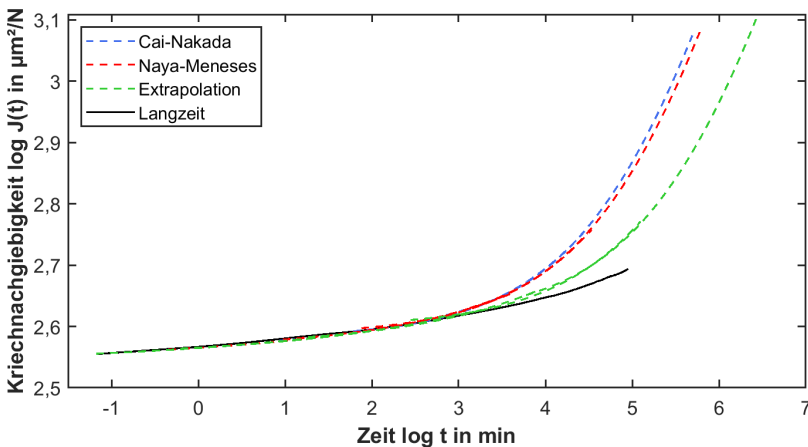


Abbildung 7.15: Vergleich der Masterkurven in Abhängigkeit von der Superpositionsmethode (LY 1564)

Die Superposition nach Cai-Nakada und Naya-Meneses resultiert in einer vergleichbaren Masterkurve, wobei die Masterkurve nach Cai-Nakada leicht zu geringeren Zeiten verschoben ist. Die Extrapolationsmethode verschiebt jedoch die Kriechkurven signifikant weiter nach rechts, wodurch die Masterkurve wesentlich näher an der Langzeitmessung liegt. Demzufolge erzeugt die Cai-Nakada-Superpositionsmethode zwar die am besten überlagerte Masterkurve, weist aber die höchste vertikale Ver-

schiebung auf, wodurch die horizontale Verschiebung zu gering ist und die Langzeitmessung deutlich überschätzt wird. Demgegenüber generiert die Extrapolationsmethode die höchste horizontale Verschiebung. Folglich bedingen sich die horizontale und vertikale Verschiebung gegenseitig, sodass eine größere horizontale Verschiebung eine geringere vertikale Verschiebung zur Folge hat.

Mathematisch gesehen ist die Superposition hauptsächlich von der Steigung der Kriechkurven abhängig, da bei der Überlagerung Kurvenabschnitte gleicher Steigung übereinandergelegt werden, wie es auch die Grundlage der Naya-Meneses-Methode sowie der IKV-Methode beschreibt [38, 39]. Hierbei reagiert die Extrapolationsmethode am robustesten auf starke Steigungsunterschiede zwischen den Kriechkurven, da die Verschiebung durch die Extrapolation bereits teilweise vorgegeben ist. Eine etwas schlechtere Überlagerung kann hier die Folge sein. Im Vergleich ist die Naya-Meneses-Methode besonders anfällig gegenüber Steigungsänderungen, da die horizontale Verschiebung nur über die Steigung der Kriechkurven bestimmt wird. Im Extremfall kann dies dazu führen, dass keine vertikale Verschiebung mehr möglich ist, da sich die Kriechkurve höherer Temperatur nach der horizontalen Verschiebung bereits unterhalb der Kriechkurve der vorherigen Temperaturstufe befindet.

In Anbetracht dessen, dass bei allen ausgewerteten TTS-Versuchen die mit der Extrapolationsmethode superponierte Masterkurve die Langzeitmessung am besten abbildet, kann zusammenfassend geschlussfolgert werden, dass eine mathematisch ideale Überlagerung der Kurven, wie sie bei der Cai-Nakada-Methode vorliegt, nicht automatisch die Gültigkeit des TTS-Prinzips beweist und die viskoelastischen Eigenschaften über lange Zeit vorhersagt. Dahingegen beruht die Extrapolationsmethode sowohl auf dem viskoelastischen Findley-Modell, durch dessen Extrapolation die Verschiebung in einem bestimmten Rahmen vorgegeben ist, als auch auf einem mathematischen Kriterium für die optimale Überlagerung. Auf Grundlage dieser Ergebnisse werden die Superpositionsmethoden von Cai-Nakada und Naya-Meneses im weiteren Verlauf der Arbeit nicht mehr betrachtet und für die nachfolgenden Vergleiche der Masterkurven die Extrapolationsmethode verwendet.

7.3.2 Abhängigkeit von der Offsetkorrektur

Analog zum Vergleich der Superpositionsmethoden wird die Abhängigkeit der Masterkurve von der Offsetkorrektur anhand der konsekutiven Probe mit der Temperaturstufe 10 °C, der Belastungszeit 30 min und der ½-fachen Entlastungszeit betrachtet. Die Masterkurven, die aus den Messwerten ohne Offset, mit Offset und korrigiertem Offset resultieren, sind vergleichend mit der Langzeitmessung in Abbildung 7.16 zu sehen.

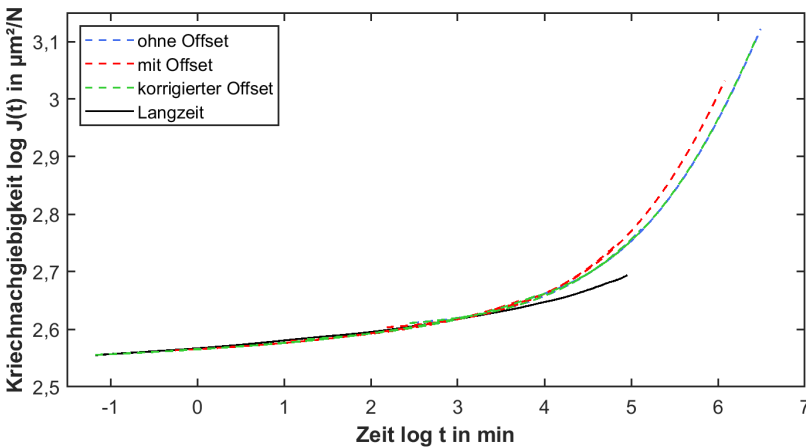


Abbildung 7.16: Vergleich der Masterkurven in Abhängigkeit von der Offsetkorrektur (LY 1564)

Im Verlauf der Masterkurven ohne und mit korrigierten Offset ist kein Unterschied zu erkennen. Die Masterkurve ohne Offset hat lediglich einen minimal höheren Endwert. Die geringe Restkriechnachgiebigkeit, die am Ende der isothermen Haltezeit vorliegt, scheint demnach keinen nennenswerten Einfluss auf die Masterkurve zu haben. Wird jedoch für die Offsetkorrektur die Restkriechnachgiebigkeit nach der Entlastungsphase eingesetzt, verschiebt sich die Masterkurve leicht zu kürzeren Zeiten und geringeren Endwerten. Da der Offset in der linearen Auftragung addiert wird,

führt dies zu einem veränderten Verhältnis zwischen der Kurvensteigung und den Absolutwerten. Bei der Superposition in der doppeltlogarithmischen Auftragung hat dies eine stark erhöhte vertikale und leicht verringerte horizontale Verschiebung zur Folge. Um einen Eindruck über die Relevanz des durch die Offsetkorrektur bedingten Unterschieds in den Masterkurven zu gewinnen, sind in Abbildung 7.17 zusätzlich zu den Masterkurven mit unterschiedlicher Offsetkorrektur drei Masterkurven aus Wiederholungsmessungen ohne Offset eingetragen.

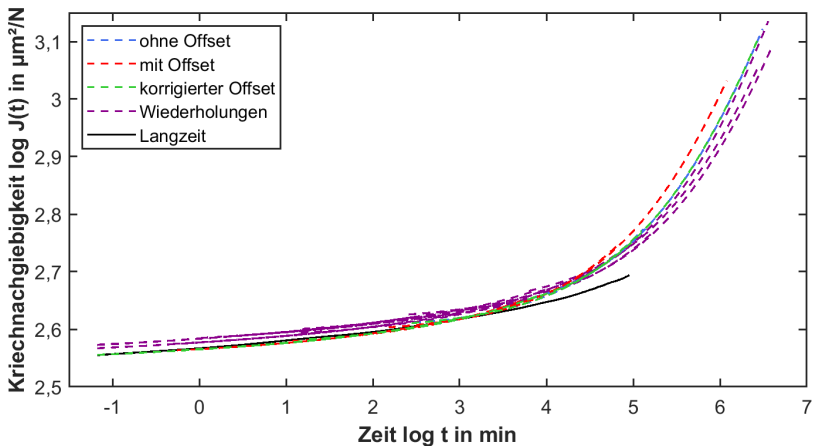


Abbildung 7.17: Vergleich der Masterkurven in Abhängigkeit von der Offsetkorrektur mit Wiederholungsmessungen (LY 1564)

Wird die Streuung der Wiederholungsmessungen betrachtet, so zeigt sich, dass die Proben- und Messstreuung einen ebenso großen Einfluss auf den Verlauf der Masterkurve hat wie die Offsetkorrektur. Die Abhängigkeit der Masterkurve von der Offsetkorrektur ist also eher gering. Dennoch sollte mit dem korrigierten Offset und somit der realen Restkriechnachgiebigkeit nach der isothermen Haltezeit gearbeitet werden, wie es im weiteren Verlauf dieser Arbeit der Fall ist. Wenn keine TTS-Messungen mit korrigiertem Offset vorliegen, werden zum Vergleich der Masterkurven die Messwerte ohne Offset herangezogen, da sie die größte Übereinstimmung mit denen mit korrigiertem Offset zeigen und eine vergleichbare Masterkurve liefern.

7.3.3 Abhängigkeit von den Messparametern

Die Abhängigkeit der Masterkurve von den Messparametern beim Einsatz der konsektiven Proben wird anhand der TTS-Messwerte ohne Offset durchgeführt, da diese Ergebnisse für alle Parameterkombinationen vorliegen. Da die Masterkurven einer Parameterkombination in ihren Startwerten und Verläufen zu unterschiedlich sind, kann zum Vergleich keine sinnvolle Mittelwertkurve gebildet werden. Aus diesem Grund wird für einen übersichtlichen Vergleich jeweils die mittig liegende Masterkurve als die repräsentative Masterkurve der Messparameterkombination ausgewählt. Die Streuung wird dennoch bei der Interpretation weiterhin mit einbezogen.

Die Abhängigkeit der Masterkurve von den Messparametern ist vergleichend mit der Langzeitmessung für die variierende Entlastungszeit in Abbildung 7.18, für die unterschiedlichen Belastungszeiten in Abbildung 7.19 und für die verschiedenen Temperaturstufen in Abbildung 7.20 zu sehen. Bei der Variation eines Parameters wird jeweils die Belastungszeit konstant auf 30 min, die Entlastungszeit bei der ½-fachen Belastungszeit und die Temperaturstufe bei 10 °C gehalten.

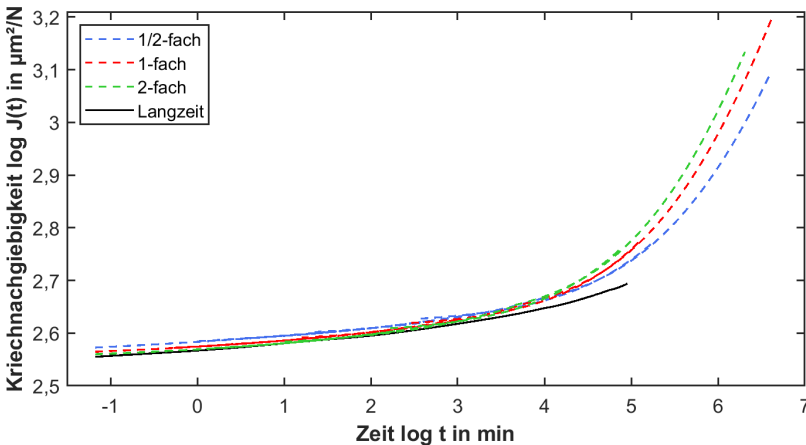


Abbildung 7.18: Vergleich der Masterkurven in Abhängigkeit von der Entlastungszeit (LY 1564)

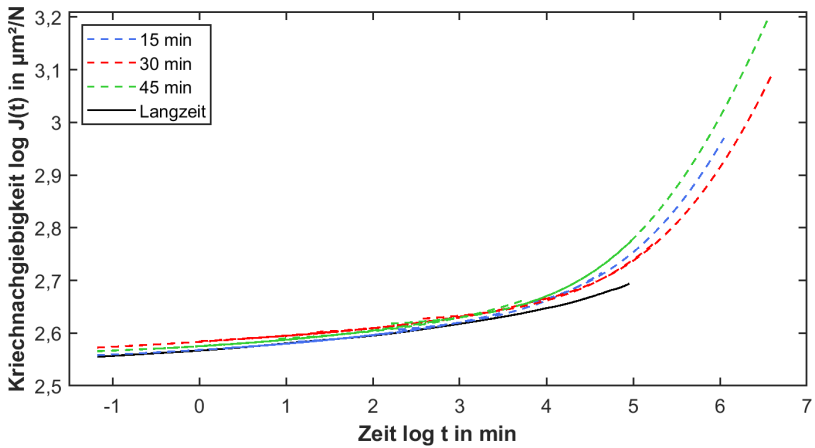


Abbildung 7.19: Vergleich der Masterkurven in Abhängigkeit von der Belastungszeit (LY 1564)

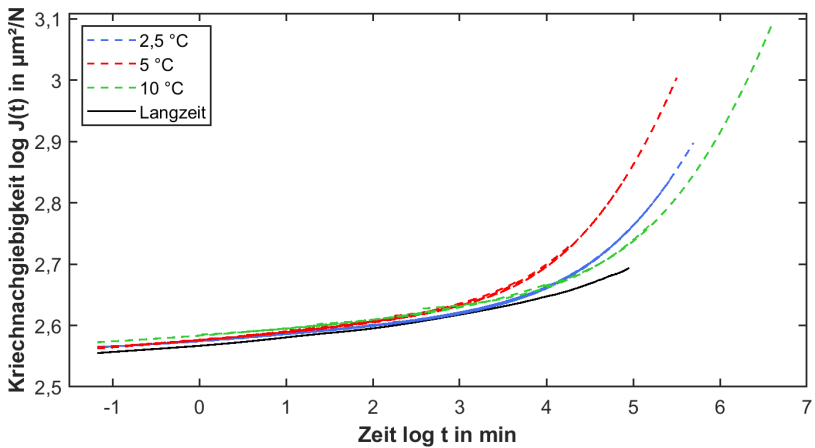


Abbildung 7.20: Vergleich der Masterkurven in Abhängigkeit von der Temperaturstufe (LY 1564)

Werden alle Zusammenhänge der drei Abbildungen betrachtet, so zeigt sich bei keinem der Messparameter eine eindeutige Tendenz bezüglich der Beeinflussung der

Masterkurve. Bei Variation der Entlastungszeit ist zwar eine Verschiebung der Masterkurve zu längeren Zeiten bei einer kürzeren Entlastungszeit zu beobachten, jedoch ist diese Tendenz der mittleren Masterkurven unter Berücksichtigung der Streuung nicht mehr aussagekräftig, da sie sich innerhalb des Streubereichs aller Messungen befindet. Die in Kapitel 7.1.1 diskutierten Unterschiede beim ersten Messwert, die abhängig von der Belastungszeit und der Temperaturstufe ohne Offset auftreten, führen bei der Superposition zur Masterkurve lediglich dazu, dass die Endwerte der Masterkurven unterschiedlich hoch ausfallen, da die vertikale Verschiebung bei gleicher Steigung der Kriechkurven bei einem höheren ersten Messwert ebenfalls höher ausfällt. Die horizontale Verschiebung wird hiervon aber nicht maßgeblich beeinflusst, sodass auch hier die Streuung den signifikanten Einflussfaktor bezüglich des Verlaufs der Masterkurven darstellt. Diese Streuung wird größer, je mehr Belastungszyklen der konsekutiven Probe stattfinden, das heißt, je kleiner die Temperaturstufe gewählt wird.

Dementsprechend wird zur Reduzierung der Messzeit und der Streuung in den resultierenden Masterkurven eine Temperaturstufe von 10 °C sowie eine Belastungszeit von 30 min und eine ½-fache Entlastungszeit bei der TTS-Messung von konsekutiven Proben empfohlen. Diese Parameterkombination wird demgemäß für den nachfolgenden Vergleich des TTS-Versuchs mit konsekutiven Proben und Einzelproben verwendet, wobei mit den Messwerten mit korrigierten Offset gearbeitet wird.

7.3.4 Abhängigkeit vom Probeneinsatz

Passend zu der konsekutiven Probe wird beim TTS-Versuch mit Einzelproben ebenfalls eine Temperaturstufe von 10 °C und eine Belastungszeit von 30 min gewählt. Die Abhängigkeit der Masterkurve vom Probeneinsatz ist vergleichend in Abbildung 7.21 zu sehen. Es ist zu erkennen, dass die Überlagerung der Masterkurve bei der Verwendung von Einzelproben besonders bei den höheren Temperaturstufen nicht mehr so glatt ist wie bei der konsekutiven Probe. Obwohl es sich bei dem gezeigten Hauptsystem LY 1564 bei den jeweiligen Temperaturstufen um den Mittelwert von

drei Kriechkurven handelt, führt dennoch die Probenstreuung zwischen den einzelnen Temperaturstufen dazu, dass diese nicht exakt überlagert werden können.

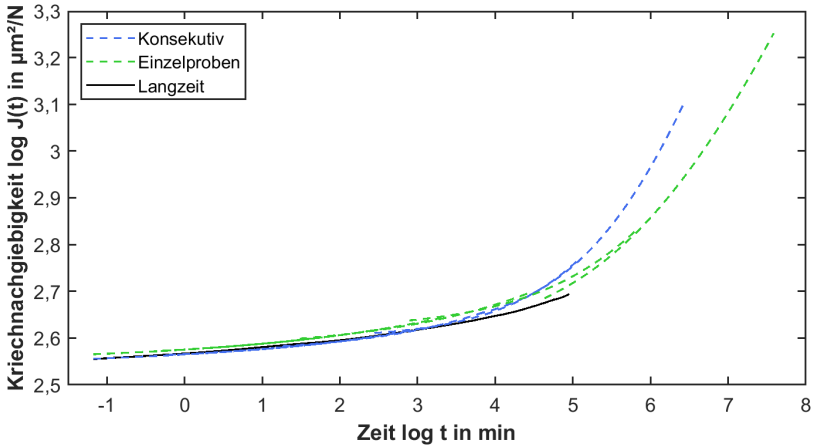


Abbildung 7.21: Vergleich der Masterkurven in Abhängigkeit vom Probeneinsatz (LY 1564)

Nichtsdestotrotz wird die Masterkurve beim Einsatz von Einzelproben zu höheren Zeiten verschoben und ist daher näher an der Langzeitmessung, als es mit jeglichen Messparameterkombinationen für die konsekutive Probe erreicht werden konnte. Die Kriechneigung des Materials wird über lange Zeit beim Einsatz von Einzelproben weniger überschätzt. Dies erscheint zunächst nicht kohärent, da in Kapitel 7.1.2 in Abbildung 7.7 beim Vergleich des Steigungsprodukts $K_2 \cdot n$ aus dem Findley-Ansatz gezeigt wurde, dass die Kriechkurven der Einzelproben mit steigender Temperatur eine höhere Kriechneigung als die konsekutive Probe aufweisen. Dieser Zusammenhang legt die Vermutung nahe, dass bei einem TTS-Versuch mit Einzelproben die Kriechneigung der Langzeitmessung mehr überschätzt wird als bei einer konsekutiven Probe. Allerdings ist genau das Gegenteil der Fall.

Werden die Regressionsparameter K_2 und n hingegen getrennt voneinander betrachtet, dann zeigt sich, dass bei einer insgesamt erhöhten Kriechneigung bei den Einzel-

proben der Faktor K_2 zwar größer ist als bei der konsekutiven Probe, jedoch der Faktor n signifikant geringer ausfällt. Der Verlauf der Findley-Konstanten über die Temperaturstufen ist in Abbildung 7.22 dargestellt, wobei K_2 , blau hervorgehoben, auf der linken y-Achse und n , grün hervorgehoben, auf der rechten y-Achse aufgetragen sind. Der beschriebene Unterschied wird mit steigender Temperatur größer.

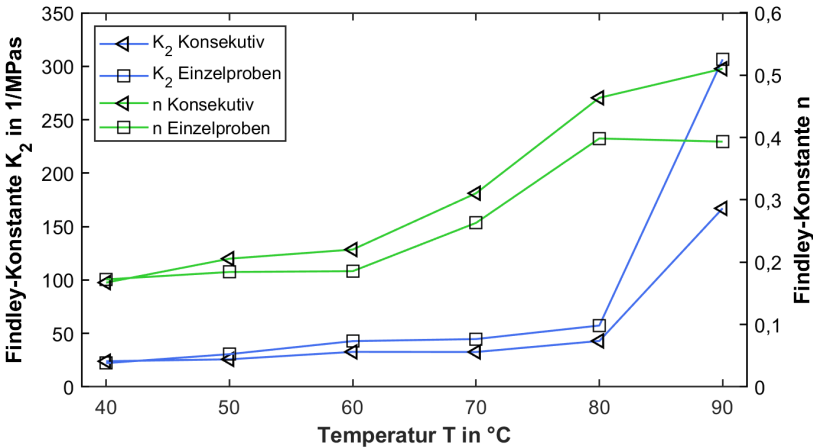


Abbildung 7.22: Steigungsparameter der Kriechkurve K_2 und n in Abhängigkeit der Temperatur: Vergleich konsekutive Probe mit Einzelproben (LY 1564)

Der kleinere Wert für n führt zu einer flacheren Steigung der Kriechkurve im Doppeltlogarithmischen, wodurch bei der Superposition die Kurven stärker horizontal verschoben werden. Auf das Materialverhalten bezogen, bedeutet diese Entwicklung der Findley-Konstanten, dass beim Einsatz von Einzelproben das Material pro Zeiteinheit mehr kriecht, allerdings der Grenzwert des Kriechens auch früher erreicht wird. Die konsekutive Probe kriecht hingegen pro Zeiteinheit weniger, weshalb unter der Voraussetzung eines gleichbleibenden Kriechgrenzwerts des Materials dieser hier erst zu einem späteren Zeitpunkt erreicht wird. Dementsprechend liegt ungeachtet dessen, dass die Auslenkung der konsekutiven Probe zumeist wieder auf null zurückgeht, beim Material eine Vorbelastung vor, die dazu führt, dass die Probe weniger als

eine unbelastete Probe kriecht. Trotz der geometrischen Erholung der Probe haben Molekülumlagerungen in Material stattgefunden, die in einer Verringerung des freien Volumens und somit in einer reduzierten Kriechneigung resultieren. Das heißt, dass die konsekutive Probe bei der jeweiligen Temperaturstufe einen späteren Zeitpunkt der Kriechkurve der unbelasteten Probe abbildet. So geben beide Kriechkurven des unterschiedlichen Probeneinsatzes das gleiche Materialverhalten zu verschiedenen Zeitpunkten wieder. Der diskutierte Zusammenhang ist in Abbildung 7.23 schematisch dargestellt und entspricht in Grundzügen dem linear viskoelastischen Materialverhalten bei der Boltzmannschen Superposition, wie es in Abbildung 6.7 in Kapitel 6.1.3 angeführt ist.

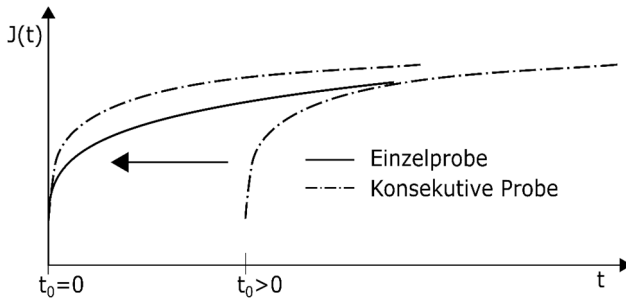


Abbildung 7.23: Schema zum Steigungsunterschied der Kriechkurve bei konsekutiver Probe und Einzelproben

Werden diese beiden Momentaufnahmen des viskoelastischen Materialverhaltens im Schema getrennt voneinander betrachtet, hat die Kriechkurve, die bei $t_0=0$ beginnt, eine höhere Kriechneigung und durch die starke Steigung wird ein frühes Erreichen des Grenzwerts suggeriert. Die vorbelastete Probe startet dementsprechend bei $t_0>0$ und liegt daher näher am Grenzwert, wodurch die Kriechneigung reduziert ist. Gleichzeitig wird jedoch der Grenzwert anscheinend durch die niedrigere Steigung erst später erreicht. Dadurch, dass bei der konsekutiven Probe dieser spätere Zeitpunkt des Kriechverhaltens auf den Zeitpunkt $t_0=0$ gesetzt wird, verschieben sich auch bei der Superposition diese Kriechwerte zu kürzeren Zeiten, wodurch letztendlich die Langzeitmessung überschätzt wird.

7 Zeit-Temperatur-Superposition

Um die Abweichung zwischen der jeweiligen Masterkurve und der Langzeitmessung unabhängig von der Probenstreuung besser abschätzen zu können, werden diese auf den ersten Kriechwert der Langzeitmessung verschoben. Daraufhin werden die Masterkurven delogarithmiert. Um hierbei eine stufenlose Kriechkurve zu erhalten, werden jeweils die abweichenden Datenpunkte aus der Masterkurve entfernt, indem bis zum Kreuzungspunkt zweier überlagerter Kurven die Kriechwerte der Kurve niedrigerer Temperatur und danach die der Kurve höherer Temperatur verwendet werden. Das Ergebnis der delogarithmierten Masterkurven in Abhängigkeit des Probeneinsatzes ist vergleichend für den Zeitraum der Langzeitmessung in Abbildung 7.24 aufgetragen.

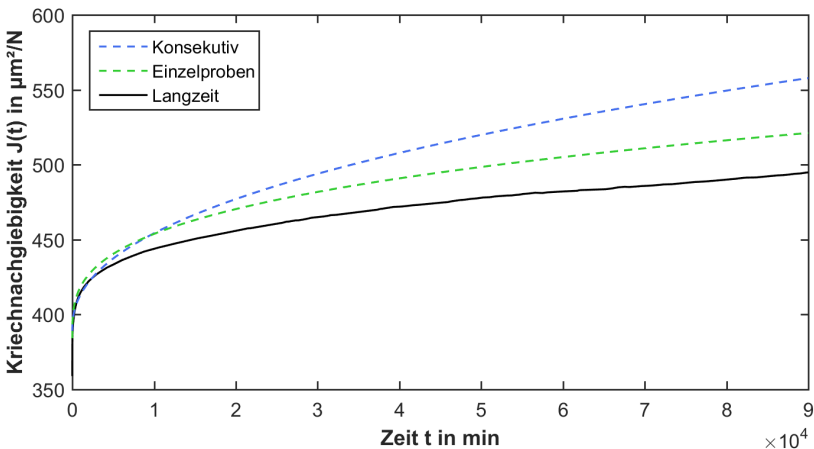


Abbildung 7.24: Vergleich der delogarithmierten Masterkurven mit Langzeitmessung (LY 1564)

Es ist zu erkennen, dass die Masterkurve der Einzelproben zwar die Langzeitmessung überschätzt, aber über einen längeren Zeitraum einen ähnlichen Verlauf annimmt, so dass auch über die Dauer der Langzeitmessung hinaus keine unmittelbar größere Abweichung zu erwarten ist. Die aus den Messwerten der konsekutiven Probe erstellte Masterkurve hingegen weist eine stetig steigende Diskrepanz gegenüber der Langzeitmessung auf, die weiter zunehmen wird. Die quantitative Abweichung zwischen

den Masterkurven und der Langzeitmessung wird zusammen mit den anderen Materialien im nachfolgenden Kapitel bei den Untersuchungen zur Übertragbarkeit der Methodik betrachtet.

Somit ist schlussendlich nach der Betrachtung aller Versuchsparameter und deren Auswirkung auf die Masterkurve bei der Anwendung des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips der Einsatz von einzelnen unbelasteten Proben für jede Temperaturstufe zu empfehlen. Trotz der Probenstreuung gibt die resultierende Masterkurve das Langzeitverhalten im gemessenen Bereich von 1.500 h gut wieder. Wird hingegen der TTS-Versuch mit einer konsekutiven Probe durchgeführt, wird die Langzeitmessung unabhängig von der Offsetkorrektur und den Messparametern deutlich überschätzt, wobei die Diskrepanz mit fortschreitender Zeit über 1.500 h hinaus weiter zunehmen wird. Zusätzlich ist durch die geringere horizontale Verschiebung der Zeitraum der Vorhersage kürzer.

Um den Vorteil der hinreichenden Vorhersage der Langzeitmessung beim Einsatz von Einzelproben mit dem Vorteil der reduzierten Probenstreuung bei Verwendung einer konsekutiven Probe miteinander zu verbinden, wird in der Literatur vorgeschlagen, dass die konsekutive Probe nach jeder Belastungsphase bis oberhalb der Glasübergangstemperatur des Materials erhitzt wird [6, 7]. Durch den so durchgeführten Heilungsprozess entspricht die konsekutive Probe bei der nächsten Belastung einer unbelasteten Probe. Beim Verbleib der Probe in der Prüfvorrichtung, um prüfbedingte Streuungen zu vermeiden, gestaltet es sich jedoch schwierig, die Formstabilität der Probe oberhalb von T_g zu wahren.

Über den Einsatz von Einzelproben hinaus ist bei der Anwendung des TTS-Prinzips auf der Grundlage der Erkenntnisse beim Hauptsystem LY 1564 eine Temperaturstufe von 10 °C und eine Belastungszeit von 30 min zu empfehlen. Mit der Wahl dieser Messparameter wird eine möglichst kurze Prüfzeit mit einem geringen Probenaufwand gewährleistet, wobei gleichzeitig ein ausreichender Überlappungsbereich für die Superposition zur Verfügung steht. Für die Superposition selbst ist vorzugsweise die Extrapolationsmethode zu verwenden, da diese, beruhend auf dem viskoelasti-

schen Materialmodell von Findley, bei einer sehr guten Überlagerung zu einer ausreichenden horizontalen Verschiebung führt. Diese dargestellte bevorzugte Methodik zur Anwendung des TTS-Prinzips wird im folgenden Kapitel bei den anderen Materialien angewendet und somit deren Übertragbarkeit evaluiert, wobei bei diesen Materialien keine Wiederholungsmessungen durchgeführt worden sind.

7.3.5 Übertragbarkeit auf andere Materialien

Neben der Übertragbarkeit der ausgewählten Methodik für die Zeit-Temperatur-Superposition auf die Harzsysteme LY 1568 und LY 556 wird in diesem Kapitel untersucht, ob die Masterkurve der Faserverbundproben näherungsweise mit den Mischungsregeln aus der Masterkurve des Harzsystems berechnet werden kann. Abschließend wird die quantitative Abweichung der Masterkurven zu den Langzeitmessungen diskutiert und in Bezug auf die Vorhersagegenauigkeit ein Vergleich zwischen dem TTS-Prinzip und der Extrapolation des Findley-Modells gezogen.

Wie Abbildung 7.25 beispielhaft für LY 556 zeigt, ist auch bei den anderen beiden Harzsystemen zu beobachten, dass bei der Verwendung von Einzelproben für jede Temperaturstufe die Findley-Konstante K_2 der Kriechkurven (linke y-Achse) größer und die Konstante n (rechte y-Achse) kleiner als beim Einsatz einer konsekutiven Probe ist. Bei den Faserverbundproben kann der Zusammenhang aufgrund der relativ hohen Probenstreuung bei den Einzelproben nicht untersucht werden.

Ausgehend von den Erkenntnissen zur Steigung der Kriechkurven gibt folglich auch beim Harzsystem LY 556 die Zeit-Temperatur-Superposition mithilfe von Einzelproben die Langzeitmessung sehr gut wieder, wohingegen bei der konsekutiven Probe wieder eine Überschätzung der Kriechneigung eintritt (siehe Abbildung 7.26). Analog zu den Ergebnissen bei LY 1564 wird die glatte Überlagerung in der Nähe der maximalen Einsatztemperatur bei der Masterkurve der Einzelproben nicht mehr vollständig erreicht.

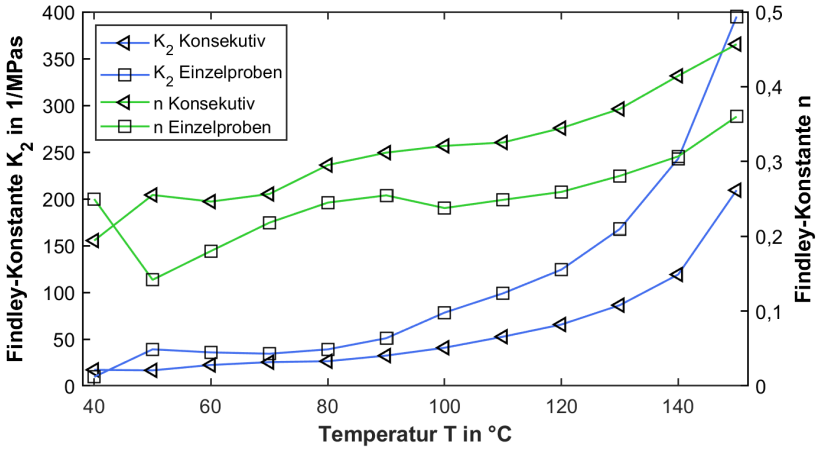


Abbildung 7.25: Steigungsparameter der Kriechkurve K_2 und n in Abhängigkeit der Temperatur: Vergleich konsekutive Probe mit Einzelproben (LY 556)

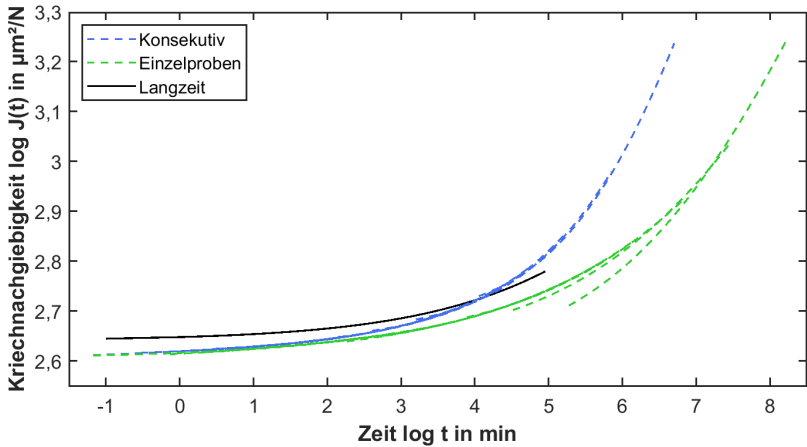


Abbildung 7.26: Vergleich der Masterkurven mit Langzeitmessung (LY 556)

Wie in Abbildung 7.27 zu sehen ist, ist beim Harzsystem LY 1568 der Unterschied der Masterkurven bei unterschiedlichem Probeneinsatz nicht so prägnant, obwohl auch hier zu erkennen ist, dass die Masterkurve bei Verwendung einer konsekutiven

7 Zeit-Temperatur-Superposition

Probe zum Ende einen steileren Verlauf annimmt. Der geringe Unterschied ist in diesem Fall der Tatsache geschuldet, dass aufgrund der niedrigen Glasübergangstemperatur bei diesem Material nur drei Temperaturstufen geprüft werden und somit die Vorbelastung der konsekutiven Probe nicht allzu sehr ausgeprägt ist. Da die Langzeitmessung von LY 1568 lediglich 24 h beträgt, ist zur Veranschaulichung des weiteren Verlaufs die Extrapolation des Findley-Modells auf 1.500 h als gestrichelte Linie in die Graphik eingetragen. Auch hier zeigt die Zeit-Temperatur-Superposition unter Verwendung von Einzelproben eine sehr gute Übereinstimmung mit der Langzeitmessung, wobei der Vergleich mit der extrapolierten Kriechkurve nur für eine erste Einschätzung herangezogen werden sollte.

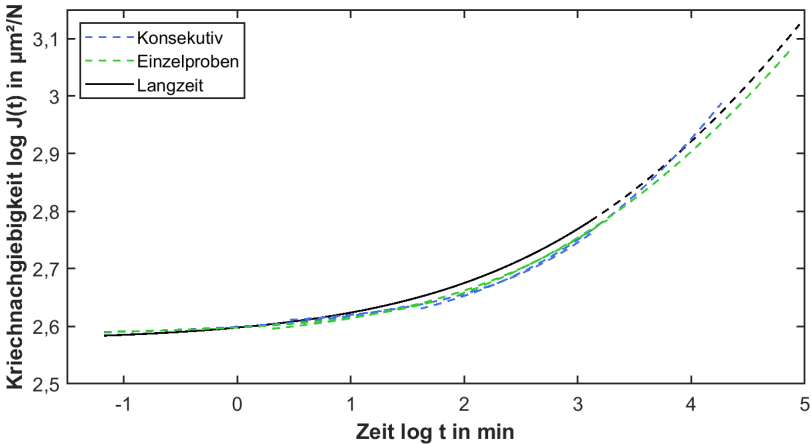


Abbildung 7.27: Vergleich der Masterkurven mit Langzeitmessung (LY 1568)

Bei den CFK-Proben in 90° kann hingegen, wie bereits in Kapitel 7.1.2 diskutiert, aufgrund der Probenstreuung keine Superposition beim Einsatz von Einzelproben durchgeführt werden, sodass in Abbildung 7.28 lediglich die Masterkurve der konsekutiven Probe mit der Langzeitmessung verglichen wird. Hierbei wird die Langzeitmessung der CFK-Proben in 90° von 336 h auf 1.500 h extrapoliert. Wie zu erwarten

führt auch bei diesem Material die Zeit-Temperatur-Superposition mit der konsekutiven Probe zu einer signifikanten Überschätzung der Kriechneigung der Langzeitmessung.

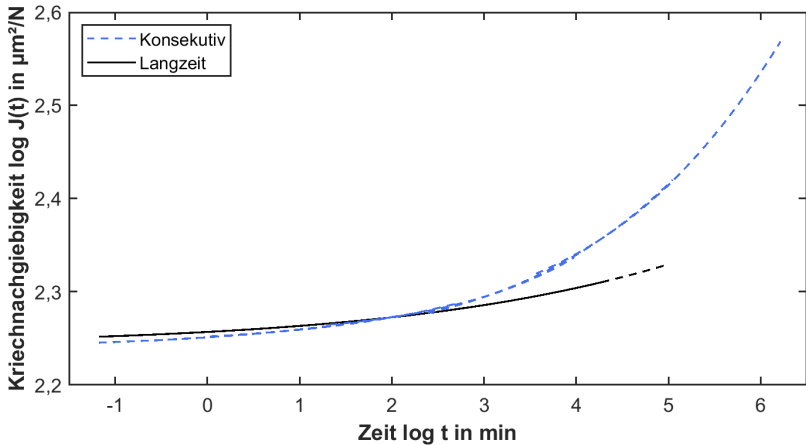


Abbildung 7.28: Vergleich der Masterkurven mit Langzeitmessung (CFK 90°)

Da bei den CFK-Proben in 90° bei der Verwendung einer konsekutiven Probe keine zufriedenstellende Masterkurve erlangt und bei den CFK-Proben in 0° bei keinem der TTS-Versuche mit den Messwerten eine Superposition durchgeführt werden kann, wird im Folgenden geprüft, ob mit den in Kapitel 6.3.2 eingeführten Mischungsregeln die Masterkurve für die Faserverbunde näherungsweise berechnet werden kann. Hierfür wird die Masterkurve des Harzsystems LY 1564 verwendet, die bei der Superposition der Einzelproben erstellt wurde.

Bei der Berechnung von CFK in 0°-Richtung wird die gleiche Abweichung zur Langzeitkriechkurve erhalten, wie es bereits bei der einstündigen Messung der Fall war. Aus den genannten Gründen wird die Versteifung des Materials durch die Kohlenstofffasern zu hoch eingeschätzt. Mit der zuvor am geeignetsten ausgewählten einfachen Mischungsregel ohne Berücksichtigung der Querkontraktion wird die Masterkurve von CFK in 90° berechnet. Der Vergleich der so berechneten Masterkurve mit

7 Zeit-Temperatur-Superposition

der Langzeitmessung und der Superposition der konsekutiven Probe in Abbildung 7.29 zeigt, dass durch die Berechnung die Langzeitmessung zwar etwas besser abgebildet wird, aber dennoch ab einem Zeitpunkt von ca. 24 h die Masterkurve wesentlich steiler verläuft und somit über den weiteren Verlauf eine erhebliche Überschätzung eintritt.

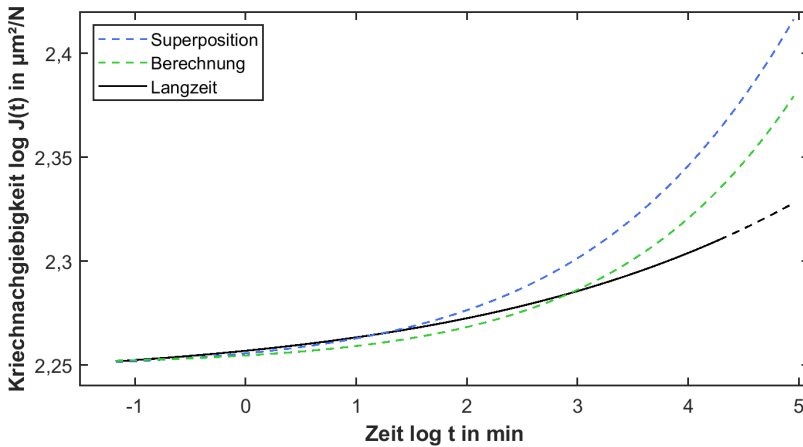


Abbildung 7.29: Vergleich der superponierten und berechneten Masterkurve mit Langzeitmessung für CFK 90°

Die Mischungsregeln sind demnach nur bedingt zur Berechnung der Masterkurven der Faserverbundproben geeignet. Voraussichtlich wird eine exakte Berechnung über die klassische Laminattheorie unter Einbezug des genauen Belastungsfalls, was nicht Gegenstand dieser Arbeit ist, hier zu einem besseren Ergebnis führen. In diesem Bereich wurden bereits einige Ansätze vorgestellt [90, 98, 99].

Um die quantitative Abweichung der Masterkurven von den Langzeitmessungen bestimmen zu können, werden analog zu den Ausführungen beim Harzsystem LY 1564 die Masterkurven der Materialien delogarithmiert. Die Parameter des Potenzansatzes vom Findley-Modell dieser delogarithmierten Masterkurven befinden sich im Anhang in Tabelle A.7. Die prozentuale Abweichung der Masterkurve vom jeweils letzten Messwert der Langzeitmessung ist sowohl bei der Zeit-Temperatur-Superposition mit

der konsekutiven Probe als auch mit den Einzelproben in Tabelle 7.5 aufgeführt. Falls die Dauer der Langzeitmessung nicht 1.500 h beträgt, zeigt der in Klammern dargestellte Wert die Abweichung der Masterkurve von der mit dem Findley-Modell extrapolierten Langzeitmessung an. Zur Differenzierung ist eine Überschätzung der Langzeitmessung positiv und eine Unterschätzung negativ gekennzeichnet.

Tabelle 7.5: Abweichung der Masterkurve vom letzten Messwert der Langzeitmessung

Material	Dauer Langzeitmessung in h	Abweichung konsekutiv in %	Abweichung Einzelproben in %
LY 1564	1.500	+12,73	+5,31
LY 1568	24 (1.500)	-4,92 (+10,82)	-4,71 (-7,28)
LY 556	1.500	+15,30	-1,67
CFK 90°	336 (1.500)	+13,24 (+22,59)	Nicht möglich
CFK 90° berechnet	336 (1.500)	Nicht berechnet	+5,94 (+12,57)

Es ist festzustellen, dass die Abweichung bei der Verwendung einer konsekutiven Probe, wie zu erwarten, sehr hoch ist und bei allen Materialien über 10 % liegt. Lediglich bei LY 1568 ist die Abweichung etwas geringer, wobei die Vorhersage auch nur 24 h beträgt. Wird hingegen der TTS-Versuch mit Einzelproben durchgeführt, befindet sich die Abweichung mit ca. 5 % im untersuchten Zeitraum im Bereich der Probenstreuung und ist somit als sehr gut einzustufen. Sogar bei CFK 90° beträgt die Abweichung der berechneten Masterkurve nach den 336 h der Langzeitmessung nur 5,94 %, wobei die Diskrepanz über einen längeren Zeitraum weiter zunimmt.

Im Gegensatz dazu liegt die Abweichung bei der Zeit-Temperatur-Superposition vom Harzsystem LY 556 im Vergleich zur Langzeitmessung nach 1.500 h lediglich bei 1,67 % und zeigt damit sogar eine bessere Vorhersage als die Extrapolation mit dem Findley-Modell, wie der Vergleich der beiden Vorhersagemethoden in Tabelle 7.6 verdeutlicht. Hierbei sind ebenfalls Überschätzungen positiv und Unterschätzungen negativ gekennzeichnet. Bei den anderen Materialien führt die Extrapolation des Findley-Modells zu einer besseren Vorhersage des Langzeitverhaltens. Jedoch muss bei dieser Gegenüberstellung der beiden Methoden ebenfalls die benötigte Messzeit

berücksichtigt werden. Bei der Extrapolation des Findley-Modells wird die Anpassung an eine Messzeit von 24 h als notwendig erachtet, um eine verlässliche Vorhersage zu erhalten. Dahingegen wird beim TTS-Versuch abhängig von der Anzahl der Temperaturstufen ohne Wiederholungsmessungen bei LY 1564 nur eine Messzeit von 3 h und bei LY 556 von 5,5 h benötigt. Beim Harzsystem LY 1568 beträgt aufgrund der kürzeren Langzeitmessung die Anpassungszeit jedoch nur eine Stunde, sodass mit 1,5 h Messzeit der TTS-Versuch in diesem Fall nicht nur aufwendiger ist, sondern auch eine geringere Vorhersagegenauigkeit zeigt. Wenn keine aufwendige Berechnung der Faserverbundproben durchgeführt werden soll, werden mit der Extrapolation des Findley-Modells auf einfachem Wege wesentlich bessere Ergebnisse erreicht.

Tabelle 7.6: Vergleich der Abweichung von Masterkurve und Extrapolation mit Findley-Modell vom letzten Messwert der Langzeitmessung

Material	Dauer Langzeitmessung in h	Abweichung Masterkurve in %	Abweichung Extrapolation in %
LY 1564	1.500	+5,31	-1,49
LY 1568	24	-4,71	-0,46
LY 556	1.500	-1,67	+3,30
CFK 90° berechnet	336	+5,94	-0,74

In Tabelle 7.7 ist die Dauer der Vorhersage in Stunden, Tagen und Jahren aufgelistet, die mithilfe des TTS-Prinzips in Bezug auf die Referenztemperatur von 40 °C für die Materialien jeweils erreicht werden kann. Hierbei befindet sich jeweils links der Wert für die konsekutive Probe und rechts das Ergebnis bei Verwendung von Einzelproben.

Tabelle 7.7: Dauer der Vorhersage mittels TTS-Prinzip (Konsekutiv / Einzelproben)

Material	Stunden	Tage	Jahre
LY 1564	44.640 / 644.617	1.860 / 26.859	5 / 74
LY 1568	308 / 1.312	13 / 55	<1 / <1
LY 556	84.438 / 2.815.167	3.518 / 117.299	10 / 321
CFK 90°	27.338 / n.b.	1.139 / n.b.	3 / n.b.

Wie zu erwarten, wird durch die größere horizontale Verschiebung bei der Messung mit Einzelproben bei diesem Probeneinsatz eine längere Vorhersage erreicht. Beim Vergleich der Harzsysteme ergibt sich der Zusammenhang, dass die Vorhersage wesentlich kürzer wird, je näher die Referenztemperatur an der maximalen Einsatztemperatur ist. So endet die Vorhersage bei LY 1568 bereits nach 55 Tagen, wohingegen sie bei LY 556 321 Jahre beträgt.

Zusammenfassend zeigen die diskutierten Ergebnisse, dass die mit dem Hauptsystem LY 1564 entwickelte Methodik zur Messung und Superposition des TTS-Prinzips ebenfalls auf die anderen Harzsysteme angewendet werden kann. Aufgrund der im Vergleich zur Probenstreuung geringen Temperaturabhängigkeit der Faserverbundproben kann mit der Methodik keine geeignete Superposition durchgeführt werden. Hier führt voraussichtlich eine strukturelle Berechnung auf Grundlage der Masterkurve des Harzsystems zu einer entsprechenden Vorhersage. Im betrachteten Zeitbereich der Langzeitmessungen zeigt der TTS-Versuch mit Einzelproben und der anschließenden Superposition über die Extrapolationsmethode ähnlich gute Ergebnisse wie die Vorhersage über die Extrapolation des Findley-Modells. Ein zukünftiger Vergleich mit der Langzeitmessung über 1.500 h hinaus kann hier Aufschluss darüber geben, wie sich die Vorhersagemodelle entwickeln und inwieweit die diskutierten Abweichungen größer werden.

Neben der verkürzten Prüfzeit ist ein weiterer Vorteil des TTS-Prinzips, dass mit dieser einmaligen Messung nicht nur die Masterkurve für die gewählte Referenztemperatur erstellt werden kann, sondern zusätzlich durch geeignete Modelle für die Beschreibung der temperaturabhängigen Verschiebungsfaktoren in dem betrachteten Temperaturbereich die Masterkurve für jede beliebige andere Temperatur berechnet werden kann. Dieses Potenzial wird im nachfolgenden Kapitel untersucht.

7.4 Evaluation der Modelle zur Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsfaktoren

In diesem Kapitel wird zunächst der Verlauf der vertikalen und horizontalen Verschiebungsfaktoren über die Temperatur diskutiert und auch hier die Unterschiede beim Einsatz von Einzelproben und einer konsekutiven Probe herausgearbeitet. Im Anschluss werden Modelle zur Beschreibung dieser Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsfaktoren in Bezug auf deren Abbildungsgenauigkeit analysiert. Eine abschließende Evaluation der Modelle und damit auch des TTS-Prinzips findet statt, indem mit den ausgewählten Modellen die Verschiebung einer Masterkurve berechnet wird, deren Temperatur nicht in den Temperaturstufen des TTS-Versuchs enthalten ist, und das Ergebnis mit der entsprechenden Langzeitmessung verglichen wird.

Die aus der Superposition resultierenden Verschiebungsfaktoren für den TTS-Versuch mit einer konsekutiven Probe und mit Einzelproben sind vergleichend für die Harzsysteme in den nachfolgenden Abbildungen gezeigt, wobei LY 1568 in Abbildung 7.30, LY 1564 in Abbildung 7.31 und LY 556 in Abbildung 7.32 dargestellt sind. Hierbei wird der horizontale Verschiebungsfaktor $\log a_T$, blau hervorgehoben, auf der linken y-Achse mit einem negativen Vorzeichen und der vertikale Verschiebungsfaktor $\log a_R$, grün hervorgehoben, auf der rechten y-Achse angezeigt. Die exakten Verschiebungsfaktoren der Harzsysteme befinden sich im Anhang in Tabelle A.8-Tabelle A.10.

Bei der Betrachtung aller Harzsysteme ist zu erkennen, dass der horizontale Verschiebungsfaktor stets einen stetig fallenden Verlauf hat, wobei mit zunehmender Temperatur die Steigung größer wird. Durch die gewählte Temperaturstufe von 10 °C sind beim Harzsystem LY 1568 zu wenig Datenpunkte vorhanden, um eine fundierte Aussage über den Verlauf der Verschiebungsfaktoren treffen zu können. Wie bereits bei den Masterkurven ist kein wesentlicher Unterschied durch den Probeneinsatz zu erkennen. Deshalb wird dieses Harzsystem bei der Evaluation der Modelle nicht berücksichtigt.

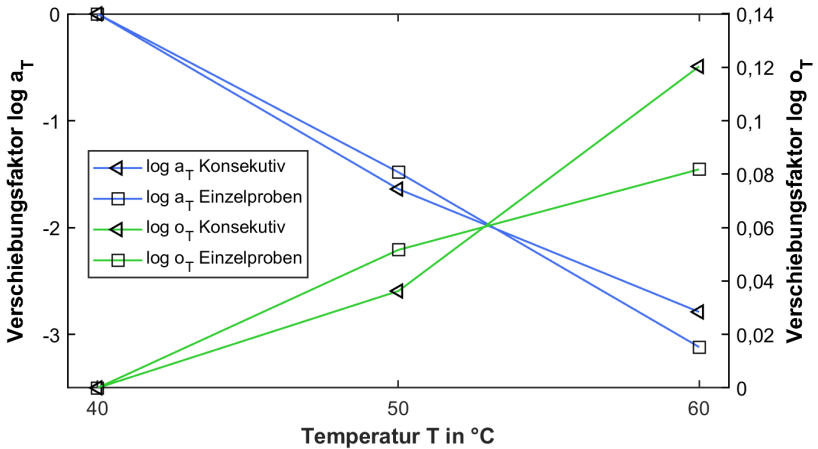


Abbildung 7.30: Verschiebungsfaktoren von LY 1568

Bei den anderen beiden Harzsystemen resultiert der Einsatz von Einzelproben in einer höheren horizontalen Verschiebung als bei der konsekutiven Probe, wobei der Unterschied in der Verschiebung zu höheren Temperaturen hin größer wird. Die in Kapitel 7.3.4 erläuterten Effekte spiegeln sich folglich auch im Verlauf des Verschiebungsfaktors wieder. Es ist auffallend, dass die horizontale Verschiebung zwischen 40 °C und 50 °C gegenüber dem restlichen Verlauf der Kurve etwas zu groß auszufallen scheint. Aufgrund des sehr großen Temperaturabstands zur Glasübergangstemperatur ist die temperaturabhängige Steigerungsänderung der beiden Kriechkurven nur sehr gering, wodurch es bei der Superposition zu einer Überschätzung der Verschiebung kommen kann.

Die Betrachtung des vertikalen Verschiebungsfaktors zeigt, dass eine erhöhte horizontale Verschiebung mit einer verringerten vertikalen Verschiebung einhergeht. Die beiden Verschiebungsfaktoren bedingen sich demnach gegenseitig. Im Gegensatz zu der konsekutiven Probe, bei der ein steigender, nahezu linearer Verlauf von $\log o_T$ zu beobachten ist, erfolgt beim Einsatz von Einzelproben bereits bei niedrigen Temperaturen eine Abflachung, nach der keine zusätzliche vertikale Verschiebung mehr stattfindet. Die vertikale Verschiebung entsteht, da die thermische Ausdehnung die Dichte

des Materials reduziert. Wird der Temperatureinfluss auf die Kriechneigung selbst jedoch größer als der Effekt der Dichteänderung, ist die vertikale Verschiebung nicht mehr notwendig [35]. Bei der konsekutiven Probe tritt sie dennoch auf, da so unter anderem der durch die Vorbelastung entstehende Offset ausgeglichen wird.

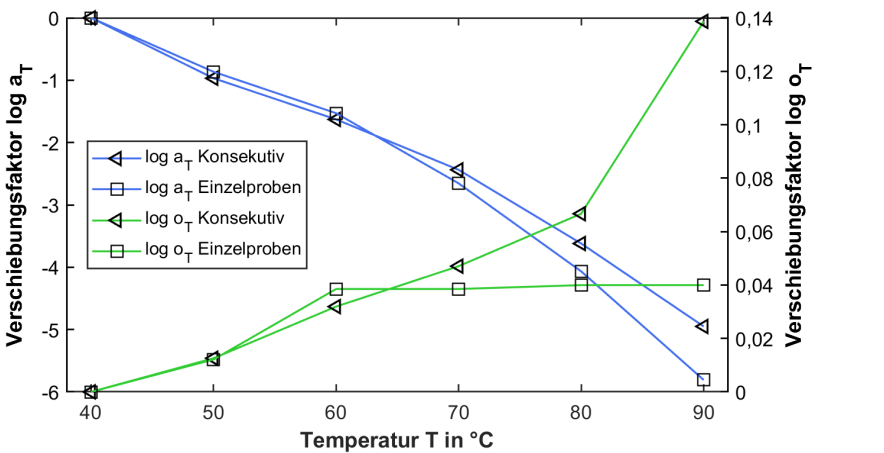


Abbildung 7.31: Verschiebungsfaktoren von LY 1564

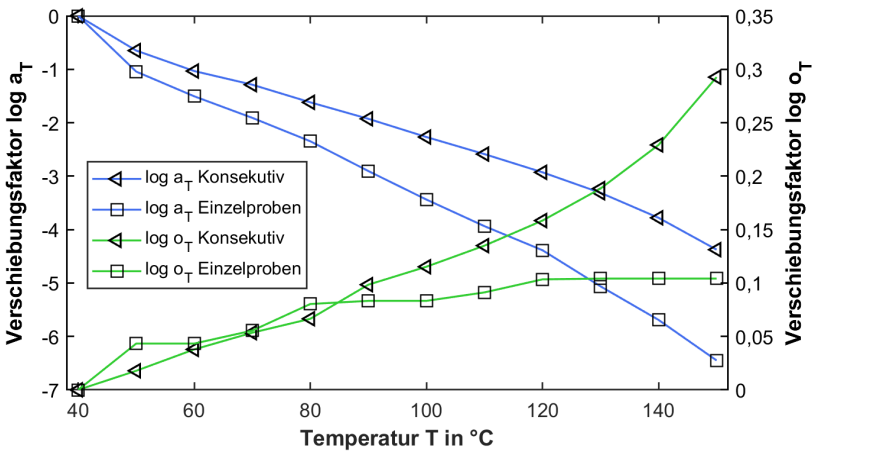


Abbildung 7.32: Verschiebungsfaktoren von LY 556

Der diskutierte Verlauf des vertikalen Verschiebungsfaktors $\log a_T$ zeigt auf, warum bei vorangegangenen Forschungsarbeiten, bei denen die TTS-Versuche näher an der Glasübergangstemperatur durchgeführt wurden, die Materialien als thermorheologisch einfach eingestuft werden. Wie die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, ist dennoch von einem thermorheologisch komplexen Materialverhalten auszugehen, wenn die Harzsysteme und dementsprechend die Faserverbunde bei den gängigen Einsatztemperaturen von $<60\text{ °C}$ eingesetzt werden. Die erläuterten Verläufe der Verschiebungsfaktoren sollen nachfolgend mit entsprechenden Modellen angepasst werden.

7.4.1 Modelle für den horizontalen Verschiebungsfaktor

Für die Beschreibung des horizontalen Verschiebungsfaktors $\log a_T$ haben sich die WLF-Gleichung und die Arrhenius-Gleichung, die in Kapitel 2.3.1 beziehungsweise 2.3.2 ausführlich erklärt sind, etabliert. Die WLF-Gleichung ist im Temperaturbereich von der Glasübergangstemperatur bis 100 °C darüber gültig. Unterhalb von T_g führt die Diskontinuität im freien Volumen jedoch dazu, dass der Verschiebungsfaktor mit abnehmender Temperatur weniger schnell ansteigt, als durch die WLF-Gleichung vorhergesagt wird [26, 27]. Insgesamt beschreibt die WLF-Gleichung eine abfallende Kurve, deren Steigung mit steigender Temperatur abnimmt. Die Arrhenius-Gleichung wird hingegen hauptsächlich unterhalb der Glasübergangstemperatur angewendet, da der Verschiebungsfaktor meist einen linearen Verlauf zeigt [18, 27].

Dies ist aber nur der Fall, wenn ein relativ kleiner Temperaturbereich betrachtet wird. Der horizontale Verschiebungsfaktor, der sich in dieser Arbeit über einen weiten Temperaturbereich deutlich unterhalb von T_g erstreckt, zeigt weder ein lineares Verhalten noch entspricht der Verlauf der Kurve, die durch die WLF-Gleichung abgebildet wird. Der Verschiebungsfaktor verläuft demnach gegenläufig zur WLF-Gleichung und nimmt mit steigender Temperatur überproportional zu. Dieser Verlauf von $\log a_T$ wurde bereits in den Arbeiten von Woicke [100] und Küsters [101] an Thermoplasten beobachtet. In Abbildung 7.33 ist auf Grundlage der Arbeit von Küsters der schematische Verlauf von $\log a_T$ über den gesamten Temperaturbereich weit unterhalb und

oberhalb von T_g dargestellt. Zusätzlich ist die Abbildung des Verschiebungsfaktors durch die WLF-Gleichung und die Arrhenius-Gleichung eingezeichnet, wodurch die beschriebenen Abweichungen anschaulich aufgezeigt werden.

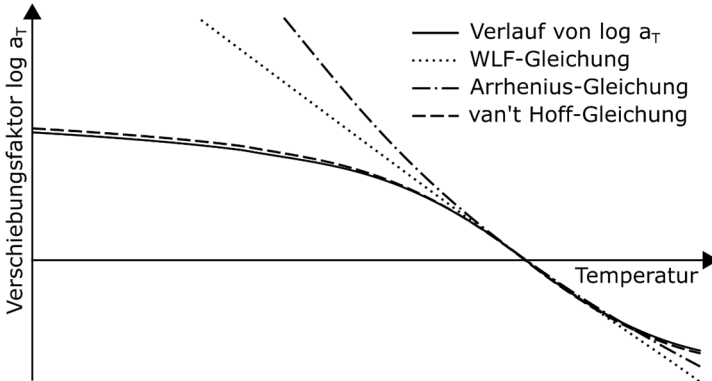


Abbildung 7.33: Schematischer Verlauf des Verschiebungsfaktors $\log a_T$ und der Modelle über der Temperatur

In einem von Woicke und Keuerleber entwickelten Ansatz, der auf einer modifizierten van't Hoff-Gleichung beruht, kann hingegen der Verschiebungsfaktor über den gesamten Temperaturbereich beschrieben werden [102], wie ebenfalls schematisch in Abbildung 7.33 dargestellt ist. Der Ansatz ist in Gleichung (7.8) aufgeführt, wobei es sich bei k_1 , k_2 und T_v um empirisch zu ermittelnde Regressionsparameter handelt.

$$\log a_T = \frac{k_1}{\sqrt{k_2}} \left[\arctan \left(\sqrt{k_2} (T - T_v) \right) - \arctan \left(\sqrt{k_2} (T_{ref} - T_v) \right) \right] \quad (7.8)$$

Alle drei Modelle werden bei den Harzsystemen LY 1564 und LY 556 an den horizontalen Verschiebungsfaktor des TTS-Versuchs mit Einzelproben angepasst. Da bei allen Modellen bei der Referenztemperatur eine Nullstelle vorgegeben ist, ist aufgrund der vergleichsweise großen Verschiebung zwischen 40 °C und 50 °C keine Anpassung der Modelle möglich. Aus diesem Grund wird für die Regression der Modelle

die Referenztemperatur auf 50 °C verschoben. Die Ergebnisse sind für das Harzsystem LY 1564 in Abbildung 7.34 und für LY 556 in Abbildung 7.35 gezeigt.

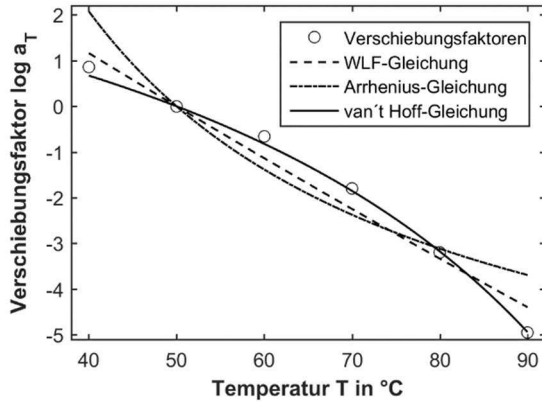


Abbildung 7.34: Regression des Verschiebungsfaktors log a_T (LY 1564)

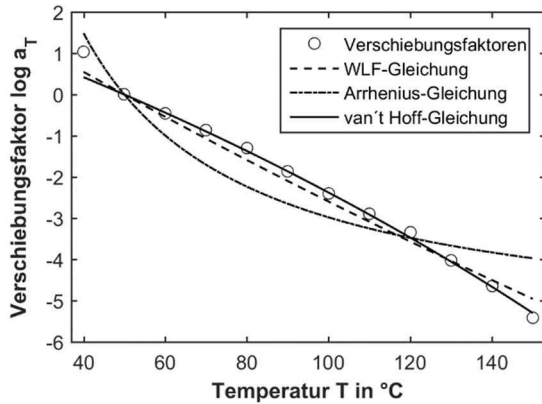


Abbildung 7.35: Regression des Verschiebungsfaktors log a_T (LY 556)

Wie zu erwarten, kann der Verlauf des horizontalen Verschiebungsfaktors log a_T weder mithilfe der WLF-Gleichung noch der Arrhenius-Gleichung abgebildet werden. Die modifizierte van't Hoff-Gleichung beschreibt den Verlauf hingegen sehr genau,

wobei der erste Verschiebungswert verhältnismäßig stark vom Kurvenverlauf abweicht. Dies sollte bei der weiteren Verwendung des Modells berücksichtigt werden. Als Ergebnis der Regression sind in Tabelle 7.8 die Modellparameter der modifizierten van't Hoff-Gleichung zur Beschreibung von $\log a_T$ für die drei Harzsysteme aufgeführt. Diese werden benötigt, um die horizontale Verschiebung der Masterkurve auf eine frei wählbare Temperatur zu berechnen.

Tabelle 7.8: Modellparameter der modifizierten van't Hoff-Gleichung für $\log a_T$

Material	k_1 in °C	k_2 in 1/°C ²	T_v in °C
LY 1564	-3,00	0,0042	146,66
LY 1568	-0,16	0,0000008	24,01
LY 556	-0,63	0,00006	544,33

7.4.2 Modelle für den vertikalen Verschiebungsfaktor

Im Gegensatz zu $\log a_T$ werden in der Literatur für die Beschreibung des vertikalen Verschiebungsfaktors $\log o_T$ über die in Kapitel 7.2 angesprochenen Normierungsansätze hinaus, nahezu keine Modellvorschläge gemacht. In Zusammenhang mit der Superpositionsmethode von Cai-Nakada wird von den Autoren vorgeschlagen, den Verlauf des vertikalen Verschiebungsfaktors mit einer Geradengleichung, wie sie in Gleichung (7.9) dargestellt ist, abzubilden, wobei unterhalb und oberhalb von T_g unterschiedliche Steigungen k_1 definiert werden [36].

$$\log o_T = k_1(T - T_{ref}) \quad (7.9)$$

Da in dieser Arbeit jedoch beim TTS-Versuch mit Einzelproben kein linearer Verlauf des vertikalen Verschiebungsfaktors unterhalb von T_g festzustellen ist, wird zusätzlich die Anpassung von $\log o_T$ über eine Potenzfunktion mit den Regressionsparametern k_1 , k_2 und k_3 untersucht.

$$\log o_T = k_1 + k_2 T^{k_3} \quad (7.10)$$

Die Ergebnisse der Modellanpassungen sind für das Harzsystem LY 1564 in Abbildung 7.36 und für das Harzsystem LY 556 in Abbildung 7.37 zu sehen. Wie zu erwarten, wird der Verlauf des vertikalen Verschiebungsfaktors wesentlich besser durch die Potenzfunktion beschrieben, wobei für eine exakte Beschreibung der Verlauf - wahrscheinlich aufgrund der Probenstreuung - zwischen den Temperaturen insgesamt zu irregulär ist.

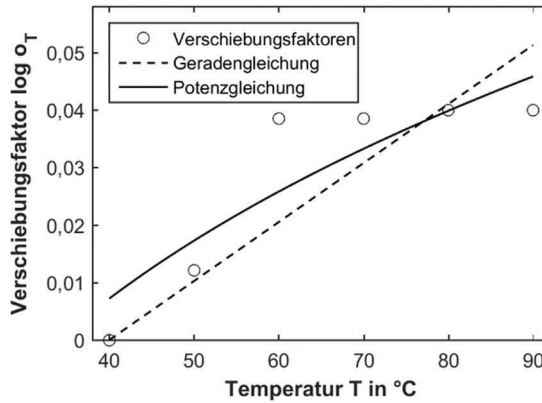


Abbildung 7.36: Regression des Verschiebungsfaktors $\log a_T$ (LY 1564)

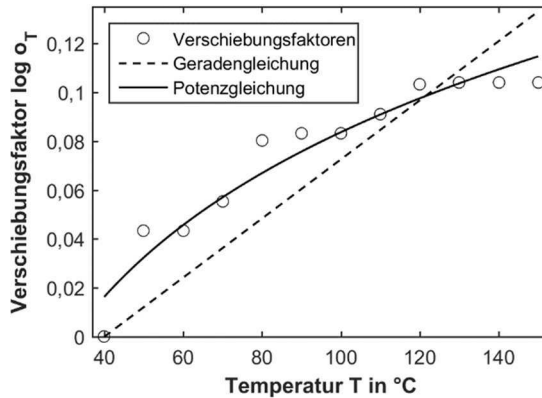


Abbildung 7.37: Regression des Verschiebungsfaktors $\log a_T$ (LY 556)

Als Ergebnis der Regression sind in Tabelle 7.9 die Modellparameter für die Potenzfunktion zur Beschreibung von $\log a_T$ für die drei Harzsysteme aufgeführt. Aufgrund des irregulären Verlaufs des vertikalen Verschiebungsfaktors ist jedoch das Ergebnis einer Verschiebungsberechnung für eine andere Temperatur kritisch zu hinterfragen.

Tabelle 7.9: Modellparameter der Potenzfunktion für $\log a_T$

Material	k_1	k_2	k_3
LY 1564	-0,238	0,126	0,181
LY 1568	-0,728	0,277	0,263
LY 556	-1,177	0,957	0,060

7.4.3 Modellvalidation

Um beurteilen zu können, wie gut die Verschiebungsfaktoren von den ausgewählten Modellen abgebildet werden und ob das TTS-Prinzip über die gemessenen Temperaturstufen hinaus auch für die Vorhersage der Masterkurven anderer Temperaturen genutzt werden kann, wird zur Validation die Verschiebung mit den Modellen berechnet und die resultierende Masterkurve mit den Langzeitmessungen verglichen. Zu diesem Zweck werden beispielhaft für das Hauptsystem LY 1564 Langzeitmessungen von 24 h bei den Temperaturen 56 °C und 74 °C durchgeführt. Bei der Berechnung muss beachtet werden, dass für die Modellbildung des horizontalen Verschiebungsfaktors die Referenztemperatur auf 50 °C gesetzt wurde und somit die Verschiebung zur ursprünglichen Masterkurve bei 40 °C zusätzlich addiert werden muss.

Der Vergleich von der so berechneten Masterkurve mit der Langzeitmessung ist für 56 °C in Abbildung 7.38 zu sehen. In der doppeltlogarithmischen Auftragung wird die Masterkurve von 40 °C lediglich um die berechneten Faktoren vertikal und horizontal verschoben, sodass der Verlauf der Masterkurve identisch bleibt, jedoch der erste Kriechwert zu einem früheren Zeitpunkt verschoben wird. Dadurch wird die Länge der zeitlichen Vorhersage kürzer, je höher die gewählte Temperatur ist. Bei linearer Auftragung entspricht dies einer Stauchung der Kriechkurve. Es ist zu erkennen, dass die Masterkurve von 56 °C nur annähernd mit der Langzeitmessung über-

einstimmt. Die Diskrepanz in der vertikalen Verschiebung kann neben dem irregulären Verhalten des Verschiebungsfaktors selbst darauf beruhen, dass auch die Langzeitmessung eine Probenstreuung innehat. Dennoch ist auch eine leichte Überschätzung beim horizontalen Verschiebungsfaktor festzustellen. Da sich der Abstand zur Langzeitmessung stetig verringert, ist davon auszugehen, dass bei einer Betrachtung über 24 h hinaus die Kriechneigung des Materials durch die Masterkurve überschätzt wird. Der Fehler in der horizontalen Verschiebung kann darin begründet liegen, dass der Verschiebungsfaktor zwischen 40 °C und 50 °C vergleichsweise groß ausgefallen ist.

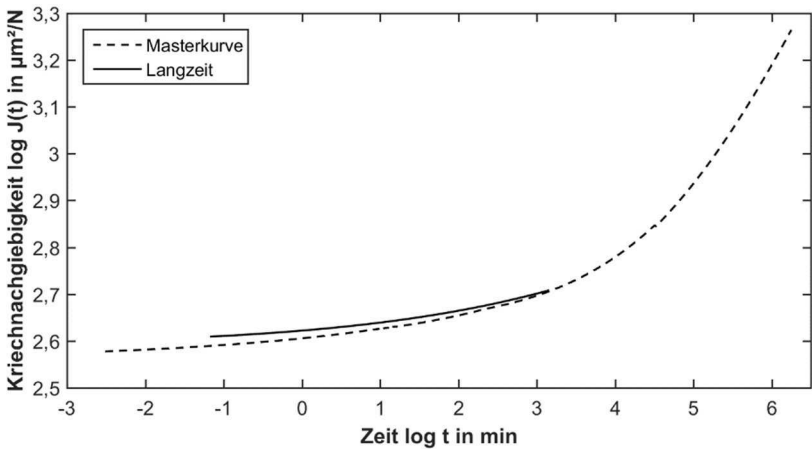


Abbildung 7.38: Vergleich der berechneten Masterkurve für 56 °C mit der Langzeitmessung (LY 1564)

Wie in Abbildung 7.39 zu sehen ist, stimmt die berechnete Masterkurve für 74 °C hingegen im betrachteten Zeitraum mit der Langzeitmessung sehr gut überein, wobei sich die Vorhersage in diesem Fall nur noch über wenige Wochen erstreckt. Somit ist die Modellanpassung der Verschiebungsfaktoren über die modifizierte van't Hoff-Gleichung und die Potenzfunktion als sehr gut zu bewerten. Das Potenzial des TTS-Prinzips für die Vorhersage von Langzeitmessungen bei Temperaturen, die sich von der Referenztemperatur unterscheiden, kann am Beispiel des Harzsystems

7 Zeit-Temperatur-Superposition

LY 1564 bestätigt werden. So hat der TTS-Versuch gegenüber der Extrapolation des Findley-Ansatzes nicht nur eine kürzere Messzeit, sondern es entfallen darüber hinaus zusätzlich Messungen für die Untersuchung des Kriechverhaltens bei variierenden Temperaturen.

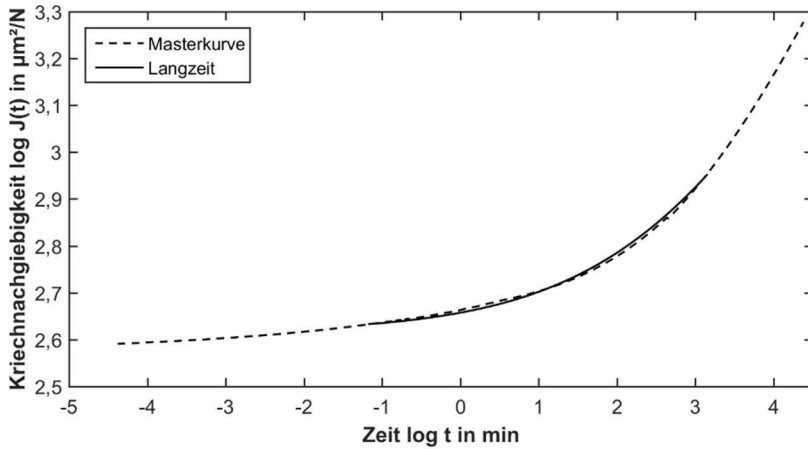


Abbildung 7.39: Vergleich der berechneten Masterkurve für 74 °C mit der Langzeitmessung (LY 1564)

7.5 Fazit zur Zeit-Temperatur-Superposition

Die Zeit-Temperatur-Superposition ist ein probates Verfahren, um mit geringem Prüfaufwand das Kriechverhalten von Epoxidharzsystemen über einen langen Zeitraum hinreichend genau vorherzusagen. Jedoch sind bei der Durchführung der richtige Probeneinsatz bei der Messung, die sinnvolle Wahl der Versuchsparameter und die Verwendung eines geeigneten Algorithmus zur Superposition von essentieller Bedeutung, wodurch das Ergebnis der Zeit-Temperatur-Superposition sehr anfällig gegenüber diesen Punkten ist und bei nicht korrekter Anwendung sehr große Abweichungen gegenüber der Langzeitmessung entstehen können.

Auf dieser Grundlage ist eine manuelle Superposition der thermorheologisch komplexen Materialien nicht zu empfehlen, da durch die Subjektivität des Anwenders starke Schwankungen in der Masterkurve entstehen können. Der Vergleich mehrerer mathematischer Superpositionsalgorithmen mit definierten Kriterien einer optimalen Überlagerung hat gezeigt, dass eine rein mathematische Überlagerung zwar zu einer ideal glatten Masterkurve führt, jedoch die horizontale Verschiebung zu gering ausfällt und die Langzeitmessung überschätzt wird. Indem bei der in dieser Arbeit entwickelten Extrapolationsmethode die mathematische Superposition mit dem Findley-Modell kombiniert wird, wird das viskoelastische Materialverhalten bei der Superposition berücksichtigt, wodurch eine korrekte Vorhersage der Langzeitmessung ermöglicht wird.

Vom Einsatz einer konsekutiven Probe, die für alle Temperaturstufen der TTS-Messung verwendet wird, ist abzuraten. Unabhängig von der gewählten Entlastungszeit bleibt bei allen Materialien bei den höheren Temperaturstufen nach der Entlastung eine Restkriechnachgiebigkeit zurück, sodass diese Verformung der Probe jeweils bei den weiteren Belastungszyklen berücksichtigt werden muss. Wesentlich signifikanter ist jedoch, dass bereits nach dem ersten Belastungszyklus eine Vorbelastung der Probe vorliegt, die gegenüber einer unbelasteten Probe in einer verringerten Kriechneigung bei den nachfolgenden Temperaturstufen resultiert. Das heißt, die Steigung der Kriechkurve ist geringer. Diese Auswirkungen auf die Messwerte führen dazu, dass

7 Zeit-Temperatur-Superposition

bei der Superposition die horizontale Verschiebung zu gering ausfällt, wodurch die resultierende Masterkurve die Langzeitmessung signifikant überschätzt.

Dementsprechend sollte bei der TTS-Messung für jede Temperaturstufe eine neue unbelastete Probe verwendet werden. Die Problematik der Probenstreuung, die so zwischen den einzelnen Temperaturstufen entsteht, kann bei den Harzsystemen ausgeglichen werden, indem bei jeder Temperaturstufe drei Messungen durchgeführt und der Mittelwert der resultierenden Kriechkurven für die Superposition genutzt wird. Die Masterkurve, die in Verbindung mit der Extrapolationsmethode erhalten wird, zeigt bei 1.500 h eine Abweichung von der Langzeitmessung, die mit ca. 5 % zwar etwas höher als bei der Extrapolation mit dem Findley-Modell liegt, jedoch sich immer noch im Bereich der Probenstreuung befindet. Im Gegensatz zu der konsekutiven Probe haben bei der Messung mit Einzelproben die Messparameter keinen Einfluss auf die Messwerte. Es gilt lediglich, je kleiner die Temperaturstufe und je länger die Belastungszeit desto größer ist der Überlappungsbereich zweier Kriechkurven, der für die Superposition zur Verfügung steht. Als guter Kompromiss aus Prüfzeit und Überlagerung haben sich bei der Zeit-Temperatur-Superposition unterhalb von T_g eine Temperaturstufe von 10 °C und eine Belastungszeit vom 30 min herausgestellt.

Da bei den Faserverbundproben die Temperaturabhängigkeit der Kriechkurven wesentlich geringer als bei den Harzsystemen ist, kann es in Kombination mit der höheren Probenstreuung dazu kommen, dass Kriechkurven höherer Temperatur unterhalb der niedrigeren Temperatur liegen, wodurch eine Superposition nicht mehr möglich ist. Eine Berechnung der Faserverbundmasterkurven aus der Masterkurve des Harzsystems führt mithilfe der einfachen Mischungsregeln zu keinem befriedigenden Ergebnis. Die Langzeitmessung wird hierbei bei CFK 0° unterschätzt und bei CFK 90° überschätzt. Eine exakte strukturemechanische Berechnung wird hier voraussichtlich bessere Ergebnisse erzielen.

Bei der Betrachtung der aus der Superposition resultierenden Verschiebungsfaktoren zeigt sich, dass bei den höheren Temperaturen keine zusätzliche vertikale Verschiebung mehr auftritt, wodurch nahe T_g die Epoxidharzsysteme als thermorheologisch einfach angesehen werden können. Bei den gängigen Einsatztemperaturen nahe Raumtemperatur, für die die Vorhersage des Kriechverhaltens besonders relevant ist,

ist jedoch ein thermorheologisch komplexes Materialverhalten zu eruieren. Im betrachteten Temperaturbereich weit unterhalb der Glasübergangstemperatur kann der temperaturabhängige Verlauf des horizontalen Verschiebungsfaktors $\log a_T$ nicht über die gängige WLF-Gleichung oder die Arrhenius-Gleichung abgebildet werden. Die modifizierte van't Hoff-Gleichung liefert hier wesentlich bessere Ergebnisse. Der vergleichsweise irreguläre Verlauf des vertikalen Verschiebungsfaktors $\log a_T$ ist hingegen durch ein Modell nur schwer zu beschreiben. Eine Potenzfunktion liefert hier eine erste gute Näherung. Durch die Modellbildung der Verschiebungsfaktoren kann im gemessenen Temperaturbereich die Masterkurve für jede frei wählbare Temperatur berechnet werden, ohne dass eine weitere Messung notwendig ist. Eine entsprechende Validation der Modelle hat eine gute Überstimmung der berechneten Masterkurven mit den Langzeitmessungen gezeigt. Hierbei gilt, je näher die gewählte Referenztemperatur an der Glasübergangstemperatur des Harzsystems liegt, desto kürzer ist die zeitliche Vorhersage der Kriechneigung.

Auf Grundlage der Ergebnisse dieser Arbeit ist die Zeit-Temperatur-Superposition wie folgt durchzuführen:

- Für jede Temperaturstufe ist eine neue Probe zu verwenden.
- Zur Absicherung gegen die Probenstreuung sind für jede Temperaturstufe drei Wiederholungsmessungen durchzuführen.
- Bei Epoxidharzsystemen unterhalb von T_g ist eine Temperaturstufe von 10 °C und eine Belastungszeit von 30 min zu empfehlen.
- Für die Superposition ist die entwickelte Extrapolationsmethode auf Basis des Findley-Modells zu verwenden.
- Zur Beschreibung des horizontalen Verschiebungsfaktors $\log a_T$ ist die van't Hoff-Gleichung einzusetzen.
- Zur Beschreibung des vertikalen Verschiebungsfaktors $\log a_T$ ist die Potenzfunktion einzusetzen.

8 Fazit der Arbeit

Bei der Auslegung von statisch beanspruchten Strukturbauteilen ist die Kriechneigung eine bedeutende viskoelastische Kenngröße des Werkstoffs. Die Bestimmung dieses zeitabhängigen Materialverhaltens wird aber dadurch erschwert, dass wenn die Kenntnis der Kriechnachgiebigkeit nach zum Beispiel mehreren Jahren erforderlich wird, die Charakterisierung im Echtzeitversuch einen ebenso langen Zeitraum einnimmt. Dementsprechend ist hier unbedingt eine Vorhersagemöglichkeit für die viskoelastischen Eigenschaften im Kriechversuch erforderlich.

In dieser Arbeit wurden mehrere Methoden erarbeitet, mit denen, unter der Prämisse eines möglichst geringen Prüfaufwands, die Kriechneigung von Duromeren und deren Faserverbunden sowohl für ein Materialscreening näherungsweise eingeschätzt, als auch für die endgültige berechnende Auslegung im Rahmen der Probenstreuung exakt für lange Zeiträume vorhergesagt werden kann. So wird die benötigte Prüfzeit zur Charakterisierung der Kriechneigung von Jahren auf wenige Tage reduziert. Die in diesem Zusammenhang zu Beginn formulierten Fragestellungen wurden dabei im Laufe der Arbeit ausführlich beantwortet und die maßgeblichen Erkenntnisse werden nun im Fazit dieser Arbeit zusammengefasst. Hierbei wird die Schlussbetrachtung in ein materialtechnisches Fazit und ein daraus resultierendes prüftechnisches Fazit aufgeteilt, gefolgt von einem Ausblick für an diese Forschung anschließende Arbeiten.

8.1 Materialtechnisches Fazit

Die Kriechneigung ist eine charakteristische viskoelastische Materialeigenschaft, die sich sowohl im Startwert als auch im weiteren zeitlichen Verlauf werkstoffabhängig stark unterscheiden kann. In der Werkstoffklasse der Epoxidharzsysteme können so bei verschiedenen Biegemoduli und Glasübergangstemperaturen zwar zwei Harzsysteme die gleiche Anfangskriechnachgiebigkeit besitzen, jedoch danach eine signifikant unterschiedlich starke Kriechneigung aufweisen, sodass stets der gesamte Kurvenverlauf zur Charakterisierung betrachtet werden muss. Hierbei wird die initiale Kriechnachgiebigkeit maßgeblich über die Vernetzungsdichte und die Kriechneigung über die beweglichen Endgruppen und somit das freie Volumen bestimmt. Darüber hinaus führt der Einsatz einer Faserverstärkung zu einer erheblichen Reduzierung der Kriechneigung, wobei im Dreipunktbiegeversuch die unidirektionale Faserorientierung in 90° lediglich als nicht kriechender Füllstoff agiert und in 0° die volle Verstärkungswirkung der Kohlenstofffasern zum Einsatz kommt.

Um das Materialverhalten mit den entsprechenden viskoelastischen Modellen abbilden zu können, muss zunächst eine Eingrenzung des linear viskoelastischen Bereichs vorgenommen werden. Hier stellt die versuchstechnische Überprüfung des Boltzmannschen Superpositionsprinzips im benötigten Temperatur- und Spannungsbereich ein geeignetes Verfahren dar, da bei positivem Ergebnis sowohl das Proportionalitätskriterium als auch das Superpositionskriterium der linearen Viskoelastizität erfüllt sind. Bei der Evaluation der viskoelastischen Modelle wurde in Hinblick auf die Vorhersage der Kriechneigung neben der Abbildungsgenauigkeit besonderer Fokus auf die Extrapolationsfähigkeit gelegt. Im letzteren Punkt zeigen die Feder-Dämpfer-Modelle eine erhebliche Schwäche, da durch die Annahme einer Newtonschen Flüssigkeit für die Dämpfer der Grenzwert der Kriechkurve zu früh erreicht wird und das Modell nach dem Anpassungszeitraum direkt in eine Horizontale übergeht. Dahingegen hat der Potenzansatz des Findley-Modells mit nur drei Regressionsparametern eine hohe Abbildungsgenauigkeit und bei einer Anpassungszeit von nur 24 h eine sehr gute Extrapolationsfähigkeit. So wird beim Vergleich mit der Langzeitmessung von

1.500 h eine Vorhersage mit einer Abweichung $\leq 3 \%$ erreicht, was im Bereich der Probenstreuung liegt.

Dadurch, dass die Abhängigkeit der viskoelastischen Eigenschaften von den thermomechanischen Kennwerten der Materialien tiefgreifend untersucht wurde, wurde nachgewiesen, dass mit den Messwerten der dynamisch-mechanischen Analyse, die zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur eingesetzt wird, die Kriechneigung der Materialien näherungsweise abgeschätzt werden kann. Hierbei entspricht der inverse Speichermodul bei der isothermen Temperatur des Kriechversuchs der initialen Kriechnachgiebigkeit und ersetzt so die Biegeprüfung. Der lineare Speichermodulabfall unterhalb der maximalen Einsatztemperatur des Materials gibt indessen als Maß für die Wärmeformbeständigkeit eine Einschätzung über die anschließende Kriechneigung des Materials. Eine Gegenüberstellung des Produkts der für die Steigung der Kriechkurve verantwortlichen Findley-Konstanten $K_2 \cdot n$ zeigt eine direkte Korrelation, wobei ein geringer Speichermodulabfall in $\%/K$ eine ebenfalls geringe Kriechneigung nach sich zieht. So kann mit der dynamisch-mechanischen Analyse - einer leicht zugänglichen, kurzen Standardmessung für Kunststoffe - bei einer anstehenden Materialauswahl zunächst die Kriechneigung der Materialien abgeschätzt werden, so dass vor den zeitaufwendigen Kriechprüfungen die Vorauswahl der Materialien getroffen werden kann.

Bei der Zeit-Temperatur-Superposition führt der Einsatz einer konsekutiven Probe für alle Temperaturstufen zu einer gegenüber der Verwendung von Einzelproben reduzierten Kriechneigung pro Temperaturstufe, da trotz der geometrisch vollständigen Erholung dennoch eine Vorbelastung im Material vorliegt. Wider Erwarten führt dies nach der Superposition nicht zu einer verbesserten Abbildung der Langzeitmessung, da dort zu einem späteren Zeitpunkt ebenfalls eine Vorbelastung vorhanden ist, sondern die Kriechneigung wird erheblich überschätzt. Dieser Effekt liegt darin begründet, dass das veränderte Verhältnis der Steigungskoeffizienten K_2 und n des Findley-Modells bei der Superposition eine verringerte horizontale Verschiebung zur Folge hat, wodurch spätere Kriechwerte zu einem früheren Zeitpunkt verschoben werden. Zusätzlich sind die Messwerte beim TTS-Versuch mit einer konsekutiven Probe von den Messparametern abhängig, weshalb diese Art von Probeneinsatz bei der Zeit-

Temperatur-Superposition nicht zu empfehlen ist. Im Gegensatz dazu wird bei der Verwendung einer neuen unbelasteten Probe für jede Temperaturstufe trotz der Probenstreuung zwischen den Temperaturstufen eine hohe Übereinstimmung zwischen der Masterkurve und der Langzeitmessung erreicht. Die Messparameter haben in diesem Fall keinen Einfluss auf das Ergebnis, sondern die Wahl der Temperaturstufe und der Belastungszeit bestimmen lediglich die Größe des Überlappungsbereichs zweier Kriechkurven bei der Superposition. Bei Duromeren unterhalb der Glasübergangstemperatur hat sich eine Temperaturstufe von 10 °C und eine Belastungszeit von 30 min in Hinblick auf eine möglichst geringe Prüfzeit und einen ausreichenden Überlappungsbereich als geeignet erwiesen.

Aufgrund des immensen Einflusses der Superposition auf das Ergebnis der Masterkurve ist eine manuelle graphische Durchführung nicht zu empfehlen. Weiterführend hat sich gezeigt, dass ebenfalls eine mathematisch exakte Überlagerung zwar zu einer optimal glatten Masterkurve führt, diese jedoch die Langzeitmessung überschätzt. Erst die in dieser Arbeit entwickelte Kombination eines mathematischen Algorithmus mit einem definierten Überlagerungskriterium, das auf dem viskoelastischen Materialmodell von Findley beruht, führt zu einer automatisierten Superposition, deren resultierende Masterkurve die Langzeitmessung korrekt abbildet. So wird durch die Verbindung der für die Superposition entwickelten Extrapolationsmethode und der Verwendung von Einzelproben mit den beschriebenen Messparametern eine Vorhersage der Kriechneigung im betrachteten Zeitraum von 1.500 h mit einer Abweichung $\leq 5 \%$ erreicht.

Somit liefert die Zeit-Temperatur-Superposition in Bezug auf die Vorhersagegenauigkeit ähnlich gute Ergebnisse wie die Extrapolation des Findley-Modells. Zusätzlich schafft die Modellbeschreibung der aus der Superposition resultierenden temperaturabhängigen Verschiebungsfaktoren die Voraussetzung, dass im geprüften Temperaturbereich die Masterkurve für eine beliebige andere Temperatur berechnet werden kann. Dabei gilt, je näher die gewählte Temperatur an der maximalen Einsatztemperatur liegt, desto kürzer ist die Vorhersage der Kriechnachgiebigkeit. Hierzu ist im Temperaturbereich unterhalb der Glasübergangstemperatur für den horizontalen Verschiebungsfaktor $\log a_T$ die modifizierte van't Hoff-Gleichung und für den vertikalen

Verschiebungsfaktor $\log a_T$ oder eine Potenzfunktion zu verwenden. Mit der WLF-Gleichung oder Arrhenius-Gleichung kann der Verlauf hingegen nicht abgebildet werden. Der für die korrekte Verschiebung notwendige vertikale Verschiebungsfaktor bestätigt, dass es sich bei den Harzsystemen im betrachteten Temperaturbereich um thermorheologisch komplexe Materialien handelt. Da bei höheren Temperaturen jedoch eine vertikale Verschiebung entfällt, kann dies der Grund dafür sein, dass bei vorangegangenen Arbeiten ein thermorheologisch einfaches Materialverhalten zugrunde gelegt wurde.

Da bei den Faserverbundproben die Temperaturabhängigkeit der Kriechneigung vergleichsweise gering ist und eine höhere Probenstreuung vorliegt, ist zum Teil keine mit der Temperatur steigende Kriechneigung zu beobachten, weshalb eine Zeit-Temperatur-Superposition bei CFK hier nicht durchgeführt werden konnte. Eine Berechnung der Faserverbundmasterkurven aus der Masterkurve des Harzsystems mithilfe der einfachen Mischungsregeln führt im Gegensatz zu den kurzzeitigen Kriechversuchen bei den Langzeitmessungen zu keinem genügenden Ergebnis. Hier ist eine exakte strukturmechanische Berechnung notwendig, weshalb in dieser Arbeit zur Vorhersage der Kriechneigung der Faserverbunde die Extrapolation mit dem Findley-Modell empfohlen wird. Zusätzlich ist die Kriechnachgiebigkeit von CFK in 0° so gering, dass sie bei der Auslegung von Bauteilen als null angenommen werden kann.

8.2 Prüftechnisches Fazit

Bei der Charakterisierung der Kriechneigung ist eine exakte und reproduzierbare Probenherstellung sowie Konditionierung, wie sie in dieser Arbeit vorgenommen wurden, von entscheidender Bedeutung. Nur so können das viskoelastische Materialverhalten unabhängig von unbeabsichtigten Einflüssen analysiert und derartig eindeutige Schlussfolgerungen aus den gezeigten Zusammenhängen gezogen werden. In Bezug auf die Auslegung von Bauteilen sollte dementsprechend die Probenherstellung möglichst vergleichbar mit dem späteren Bauteil erfolgen.

Den Kriechversuch betreffend sollte eine Prüfmaschine gewählt werden, die bei einer vergleichbar guten Auflösung höhere Kräfte als die genutzte DMA aufbringen kann und eine stabile Temperaturführung bietet. So werden stabilere Kriechkurven für die hochsteifen Faserverbundproben erhalten und dadurch möglicherweise die Voraussetzungen für die Zeit-Temperatur-Superposition dieser Materialien geschaffen. Hier stellen eine Universalprüfmaschine mit entsprechender Temperatorkammer oder eine High-Force DMA gute Alternativen dar. Jedoch muss berücksichtigt werden, dass bei steigender Belastung der Proben eine erneute Prüfung zur Eingrenzung des linear viskoelastischen Bereichs vorgenommen werden muss.

Zur Auslegung eines Strukturbauteils in Hinblick auf die Kriechneigung wird für Duomere und Faserverbunde die folgende Prüfprozedur vorgeschlagen:

- Handelt es sich zunächst um eine breit angesiedelte Materialauswahl kann über den temperaturabhängigen Speichermodulverlauf bei der dynamisch-mechanischen Analyse eine Rangfolge der Materialien bezüglich ihrer Kriechneigung erstellt und ungeeignete Materialien können ausgeschlossen werden.
- Soll die Kriechnachgiebigkeit über lange Zeit exakt vorhergesagt werden, muss zunächst eine Eingrenzung des linear viskoelastischen Bereichs erfolgen. Hierzu wird eine Überprüfung der Boltzmannschen Superposition bei Raumtemperatur beziehungsweise der Einsatztemperatur sowie der maximalen Einsatztemperatur unterhalb T_g durchgeführt, wobei die voraussichtliche Belastungshöhe genutzt werden sollte.

- Wenn für die spätere Anwendung sowohl die Belastungshöhe als auch die Einsatztemperatur bekannt sind, wird empfohlen, die Kriechnachgiebigkeit bei diesen Parametern für 24 h zu messen und anschließend eine Extrapolation mit dem Findley-Modell auf den gewünschten Zeitraum durchzuführen. Der Einfluss der Proben- und Materialstreuung kann hierbei den Kriechkurven zur Eingrenzung des linear viskoelastischen Bereichs entnommen werden. So wird der Proben- und Prüfaufwand minimal gehalten.
- Wenn die Einsatzbedingungen noch undefiniert sind oder eine umfassendere Analyse des Materials stattfinden soll, wird die Durchführung der Zeit-Temperatur-Superposition empfohlen. Mithilfe dieser Methode kann die Masterkurve für eine beliebige Temperatur im geprüften Temperaturbereich berechnet werden, wobei die Vorhersage der Kriechnachgiebigkeit kürzer wird, je näher die Temperatur an der Glasübergangstemperatur liegt. Für die Zeit-Temperatur-Superposition ist für jede Temperaturstufe eine neue unbelastete Probe zu verwenden, wobei als Temperaturstufe 10 °C und als Belastungszeit 30 min zu wählen sind und für die Superposition die Extrapolationsmethode zu nutzen ist. Für die Beschreibung der Verschiebungsfaktoren sind die van't Hoff-Gleichung und die Potenzfunktion zu verwenden. Aufgrund der Probenstreuung sollten für jede Temperaturstufe drei Wiederholungsmessungen durchgeführt werden, wodurch der Probenaufwand wesentlich größer ist. Die TTS-Methode kann bei CFK nicht angewendet werden, weshalb eine strukturelle mechanische Berechnung über die Masterkurve des Harzsystems anzustreben ist.

8.3 Ausblick

Zur weiteren Verfestigung der in dieser Arbeit getroffenen Aussagen sind Langzeitmessungen der Kriechnachgiebigkeit über 1.500 h hinaus beabsichtigt. Eine Übertragung der Vorhersagemethoden auf weitere Harzsysteme sollte geprüft werden, obwohl auf der Grundlage, dass alle Duomere eine dreidimensionale Netzwerkstruktur innehaben, keine großen Abweichungen erwartet werden. Darüber hinaus ist es von hohem Interesse, die Anwendung der Methoden für Thermoplaste, Elastomere und Faserverbunde mit, im Vergleich zu CFK, geringerer Festigkeit zu untersuchen. Bei den Faserverbunden kann neben der direkten Messung der Kriechnachgiebigkeit ebenfalls eine Berechnung über die entsprechenden Kennwerte des Matrixsystems angestrebt werden. Hier stellt die exakte strukturmechanische Berechnung ein eigenes Forschungsfeld der Faserverbundtechnik dar. Des Weiteren ist es von Vorteil, die Durchführung der Kriechversuche mit einer Universalprüfmaschine zu eruieren, so dass höhere Kräfte für die Belastung eingesetzt werden können. In diesem Zusammenhang sollte ebenfalls untersucht werden, ob die mit dem Dreipunktbiegeversuch getroffenen Rückschlüsse auf das Materialverhalten auch auf andere Belastungsfälle wie Zug, Druck oder mehraxiale Belastungszustände übertragbar sind. Es bleiben demnach auch in Zukunft viele spannende Fragestellungen für dieses Forschungsfeld.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Flemming, G. Ziegmann und S. Roth, Faserverbundbauweisen - Fertigungsverfahren mit duroplastischer Matrix, Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1999.
- [2] E. Witten, V. Mathes, M. Sauer und M. Kühnel, „Composites-Marktbericht 2018,“ Industrievereinigung Verstärkte Kunststoffe e.V.; Carbon Composites e.V., 2018.
- [3] J. Lv und Y. Xiao, „Predictive Model and Accelerated Characterization of Viscoelastic Relaxation in Bolted Composite Joints“, in *ICCM 21*, Xi'an, 20-25.08.2017.
- [4] A. Eggers, S. Moritz und G. Ziegmann, „Verbesserte Fertigung von GFK-Flanschverbindungselementen und werkstoffgerechte Beschreibung des Bauteilverhaltens im Betrieb“, in *ProcessNet PAAT 2014*, Lüneburg, 17.-18.11.2014.
- [5] Y. Miyano und M. Nakada, „Statistical Long Term Creep Failure Time of Unidirectional CFRP“, in *ICCM 21*, Xi'an, 20.-25.08.2017.
- [6] J. Sullivan, E. Blais und D. Houston, „Physical Aging in the Creep Behavior of Thermosetting and Thermoplastic Composites“, *Compos Sci Technol*, Bd. 47, pp. 389-403, 1992.
- [7] T. Gates, D. Veazie und L. Brinson, „Creep and Physical Aging in a Polymeric Composite: Comparison of Tension and Compression“, *J Compos Mater*, Bd. 31, Nr. 24, pp. 2478-2505, 1997.
- [8] H. Schürmann, Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden, Berlin: Springer-Verlag, 2008.
- [9] N.N., DIN EN ISO 899-2: Kunststoffe - Bestimmung des Kriechverhaltens Teil 2: Zeitstand-Biegeversuch bei Dreipunkt-Belastung, Deutsches Institut für Normung, 2003.

- [10] J. Ferry, Viscoelastic Properties of Polymers, New York: Wiley, 1970.
- [11] E. Schmachtenberg, Die mechanischen Eigenschaften nichtlinear viskoelastischer Werkstoffe, Dissertation an der RWTH Aachen, 1985.
- [12] C. Kröner, Beschreibung des Kriechverhaltens kurzfaserverstärkter Komposite aus den Eigenschaften der Konstituenten, Dissertation an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2011.
- [13] R. Lakes, Viscoelastic Solids, Boca Raton: CRC Press, 1999.
- [14] G. Scherer, Relaxation in Glass and Composites, New York: Wiley, 1986.
- [15] W. Retting und H. Laun, Kunststoff-Physik, München: Hanser Verlag, 1991.
- [16] A. Horoschenkoff, Beitrag zur Charakterisierung des nichtlinear thermoviskoelastischen Kriechverhaltens von Faserverbundkunststoffen, Dissertation an der TU München, 1995.
- [17] V. Kolupaev, M. Moneke und F. Becker, Mehraxiales Kriechen von Thermoplast-Formteilen, Düsseldorf: VDI-Verlag, 2005.
- [18] G. Sendeckyj, Mechanics of Composite Materials, New York: Academ. Press, 1974.
- [19] J. Bailey, Properties and Behavior of Polymers, Hoboken: Wiley, 2011.
- [20] W. Findley, J. Lai und K. Onaran, Creep and Relaxation of Nonlinear Viscoelastic Materials, Amsterdam: North-Holland, 1976.
- [21] G. Ehrenstein, Faserverbund-Kunststoffe, München: Hanser-Verlag, 2006.
- [22] H.-J. Roskothen und H. Süßmann, Zum Spannungs-Deformations-Verhalten von Kunststoffen im Feststoffbereich, Düsseldorf: VDI-Verlag, 1978.
- [23] H. Brintrup, Beitrag zum zeitabhängigen Verformungsverhalten und zur Rissbildung orthotrop glasfaserverstärkter ungesättigter Polyesterharze unter ebener Normalbeanspruchung, Dissertation an der RWTH Aachen, 1975.

- [24] C. Dallner und W. Ehrenstein, „Thermische Einsatzgrenzen von Kunststoffen Teil I: Kriechverhalten unter statischer Belastung“, *Kunststofftechnik*, pp. 3-31, 2006.
- [25] A. Tobolsky, *Properties and Structures of Polymers*, New York: Wiley, 1960.
- [26] M. Williams, R. Landel und J. Ferry, „The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-Forming Liquids“, *J Am Chem Soc*, Bd. 77, Nr. 14, pp. 3701-3707, 1955.
- [27] H. Brinson und L. Brinson, *Polymer Engineering Science and Viscoelasticity*, Boston: Springer-Verlag, 2008.
- [28] R. Wolfseher, *Die Superposition von Zeit, Temperatur und Spannung dargestellt am Kriechverhalten eines glasfaserverstärkten Kunststoffs*, Dissertation ETH Zürich, 1987.
- [29] L. Josch, *Langzeitverhalten von glasfaserverstärkten Kunststoffbauteilen am Beispiel von Losflanschen*, Dissertation an der TU Clausthal: Papierflieger Verlag, 2010.
- [30] A. Krauklis, A. Akulichev und A. Gagani, „Time-Temperature-Plasticization Superposition Principle: Predicting Creep of a Plasticized Epoxy“, *Polymers*, Bd. 11, Nr. 11, pp. 1-12, 2019.
- [31] W. Luo, C. Wang und X. Hu, „Long-Term Creep Assessment of Viscoelastic Polymer by Time-Temperature-Stress Superposition“, *Acta Mech Solida Sin*, Bd. 25, Nr. 6, pp. 571-578, 2012.
- [32] M. Pohl, R. Kupfer und I. Koch, „Determination of the Long-Term Properties in Laminate-Thickness Direction of Textile-Reinforced Thermoplastic Composites under Compression Using Time-Temperature Superposition“, *Adv Eng Mater*, Bd. 18, Nr. 3, pp. 369-375, 2016.

- [33] S. Ghosh, P. Rajesh und B. Srikavya, „Creep Behaviour Prediction of Multi-Layer Graphene Embedded Glass Fiber/Epoxy Composites Using Time-Temperature Superposition Principle“, *Compos Part A Appl Sci Manuf*, Bd. 107, pp. 507-518, 2018.
- [34] E. Woo und J. Seferis, „Viscoelastic Characterization of High Performance Epoxy Matrix Composites“, *Polym Compos*, Bd. 12, Nr. 4, pp. 273-280, 1991.
- [35] D. Ionita, M. Cristea und C. Gaina, „Prediction of Polyurethane Behaviour via Time-Temperature Superposition: Meanings and Limitations“, *Polym Test*, Bd. 83, p. 106340, 2020.
- [36] H. Cai, M. Nakada und Y. Miyano, „Simplified Determination of Long-Term Viscoelastic Behavior of Amorphous Resin“, *Mech Time Depend Mater*, Bd. 17, Nr. 1, pp. 137-146, 2013.
- [37] F.-C. Chang, F. Lam und J. Kadla, „Using Master Curves Based on Time-Temperature Superposition Principle to Predict Creep Strains of Wood-Plastic Composites“, *Wood Sci Technol*, Bd. 47, Nr. 3, pp. 571-584, 2013.
- [38] B. Lewen, Das nichtlinear viskoelastische Verhalten von Kunststoffen am Beispiel der Zeit-Temperatur-Verschiebung und der Querkontraktionszahl, Dissertation an der RWTH Aachen, 1991.
- [39] S. Naya, A. Meneses und J. Tarrío-Saavedra, „New Method for Estimating Shift Factors in Time-Temperature Superposition Models“, *J Therm Anal Calorim*, Bd. 113, Nr. 2, pp. 453-460, 2013.
- [40] J. Yang, Characterization, Modeling and Prediction of the Creep Resistance of Polymer Nanocomposites, Dissertation an der TU Kaiserslautern: Institut für Verbundwerkstoffe (IVW), 2007.
- [41] S. Zeltmann, C. Koomson und N. Gupta, „Prediction of Strain Rate Sensitivity of Polymers by Integral Transform of DMA Data“, in *ICCM 21*, Xi'an, 20.-25.08.2017.

- [42] S. Corveleyn, F. Berthet und F. Lachaud, „Long Term Creep Behaviour of a Short Carbon Fiber Reinforced PEEK at High Temperature“, in *ICCM 21*, Xi'an, 2017.
- [43] N. McCrum und G. Pogany, „Time-Temperature Superposition in Alpha Region of an Epoxy Resin“, *J Macromol Sci Phys*, Bd. 4, Nr. 1, p. 109ff, 1970.
- [44] M. Flemming, G. Ziegmann und S. Roth, Faserverbundbauweisen - Fasern und Matrices, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1995.
- [45] AVK - Industrievereinigung Verstärkte Kunststoffe e.V., Handbuch Faserverbundkunststoffe, Wiesbaden: Vieweg + Teubner, 2010.
- [46] M. Flemming, G. Ziegmann und S. Roth, Faserverbundbauweisen - Halbzeuge und Bauweisen, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1996.
- [47] M. Neitzel und U. Breuer, Die Verarbeitungstechnik der Faser-Kunststoff-Verbunde, München: Carl Hanser Verlag, 1997.
- [48] M. Flemming und S. Roth, Faserverbundbauweisen - Eigenschaften, Springer-Verlag: Berlin, 2003.
- [49] G. Menges, E. Haberstroth, W. Michaeli und E. Schmachtenberg, Werkstoffkunde Kunststoffe, München: Carl Hanser Verlag, 2011.
- [50] T. Sabu, Polymer Composites - Macro- and Microcomposites, Weinheim: Wiley-VCH, 2012.
- [51] C. Hopmann und W. Michaeli, Einführung in die Kunststoffverarbeitung, München: Carl Hanser Verlag, 2017.
- [52] T. Osswald und J. Hernández-Ortiz, Polymer Processing - Modeling and Simulation, München: Carl-Hanser Verlag, 2006.
- [53] V. Bershtein und V. Egorov, Differential Scanning Calorimetry of Polymers - Physics, Chemistry, Analysis, Technology, New York: Ellis Horwood, 1994.
- [54] G. Ehrenstein, Polymer Werkstoffe - Struktur, Eigenschaften, Anwendung, München: Hanser Verlag, 2011.

- [55] M. Shaw und W. MacKnight, Introduction to Polymer Viscoelasticity, Hoboken: John Wiley & Sons, 2018.
- [56] H. Blumenauer, Werkstoffprüfung, Leipzig, Stuttgart: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1994.
- [57] O. Schwarz, F. Ebeling und H. Huberth, Kunststoffkunde - Aufbau, Eigenschaften, Verarbeitung, Anwendungen der Thermoplaste, Duroplaste und Elastomere, Würzburg: Vogel Business Media, 2016.
- [58] D. Gross, W. Hauger und P. Wriggers, Hydromechanik, Elemente der höheren Mechanik, Numerische Methoden, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2007.
- [59] G. Ehrenstein, G. Riedel und P. Trawiel, Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen, München: Carl Hanser Verlag, 2003.
- [60] H. Münstedt und F. Schwarzl, Deformation and Flow of Polymeric Materials, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2014.
- [61] L. Boltzmann, „Zur Theorie der elastischen Nachwirkung“, *Ann Phys*, Bd. 7, pp. 624-654, 1876.
- [62] M. Pahl, W. Gleissle und H.-M. Laun, Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere, Düsseldorf: VDI-Verlag, 1995.
- [63] W. Nowacki, Lineare Viskoelastizität, Wien: Franz Deuticke, 1965.
- [64] J. Maxwell, „On the Dynamical Theory of Gases“, *Philos Trans Royal Soc A*, Bd. 157, Nr. 52, pp. 49-88, 1867.
- [65] T. Osswald und G. Menges, Material Science of Polymers for Engineers, Cincinnati: Hanser Publishers, 2012.
- [66] H. Giesekus, Phänomenologische Rheologie - Eine Einführung, Berlin, New York: Springer-Verlag, 1994.
- [67] Y.-H. Lin, Polymer Viscoelasticity - Basics, Molecular Theories and Experiments, New Jersey: World Scientific, 2003.

- [68] J. Wieser, Zum Deformationsverhalten thermoplastischer Kunststoffe unter ein- und mehrachsigen Beanspruchungen, Dissertation an der TU Darmstadt: VDI Verlag, 1999.
- [69] Huntsman Advanced Materials, „Technisches Datenblatt Araldite LY 1568 / Aradur 3489 / Aradur 3492“, 2012.
- [70] Huntsman Advanced Materials, „Technisches Datenblatt Araldite LY 1564 / Aradur 3474“, 2015.
- [71] Huntsman Advanced Materials, „Technisches Datenblatt Araldite 556 / Hardener XB 3473“, 2012.
- [72] Toho Tenax, „Technisches Datenblatt HTS40“, 2010.
- [73] D. Abliz, Functionalization of Fiber Composites with Nanoparticle-Modified Resin Systems, Dissertation an der TU Clausthal: Papierflieger Verlag, 2018.
- [74] N.N., DIN EN 2564: Luft- und Raumfahrt - Kohlenstofffaser-Laminat - Bestimmung der Faser-, Harz- und Porenanteile, Deutsches Institut für Normung, 1998.
- [75] N.N., DIN 16459: Bestimmung des Faservolumengehaltes (FVG) von faser-verstärkten Kunststoffen mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA), Deutsches Institut für Normung, 2019.
- [76] N.N., DIN EN ISO 1183-1: Kunststoffe - Verfahren zur Bestimmung der Dichte von nicht verschäumten Kunststoffen - Teil 1: Eintauchverfahren, Verfahren mit Flüssigkeitspyknometer und Titrationsverfahren, Deutsches Institut für Normung, 2019.
- [77] N.N., DIN 51005: Thermische Analyse (TA) - Begriffe, Deutsches Institut für Normung, 2019.
- [78] N.N., DIN EN ISO 11357-1: Kunststoffe - Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) - Teil 1: Allgemeine Grundlagen, Deutsches Institut für Normung, 2010.

- [79] N.N., DIN EN ISO 6721-1: Kunststoffe - Bestimmung dynamischer-mechanischer Eigenschaften - Teil 1: Allgemeine Grundlagen, Deutsches Institut für Normung, 2003.
- [80] E. Baur, G. Harsch und M. Moneke, Werkstoff-Führer Kunststoffe - Eigenschaften, Prüfungen, Kennwerte, München: Hanser Verlag, 2019.
- [81] N.N., DIN EN ISO 14125: Faserverstärkte Kunststoffe - Bestimmung der Biegeeigenschaften, Deutsches Institut für Normung, 1998.
- [82] TA Instruments Inc., „DMA 2980 Dynamic Mechanical Analyzer Operator's Manual,“ 1999.
- [83] N.N., DIN EN ISO 178: Kunststoffe - Bestimmung der Biegeeigenschaften, Deutsches Institut für Normung, 2008.
- [84] A. Godara, L. Gorbatikh und G. Kalinka, „Interfacial Shear Strength of a Glass Fiber/Epoxy Bonding in Composites Modified with Carbon Nanotubes“, *Compos Sci Technol*, Bd. 70, pp. 1346-1352, 2010.
- [85] J. Knabe, Konstruktion eines kombinierten RTM-Wickelwerkzeugs zur Herstellung von unidirektionalen Faserverbundproben, Masterarbeit an der TU Clausthal, 2018.
- [86] P. Middendorf, Viskoelastisches Verhalten von Polymersystemen - Materialmodellierung und Finite Elemente Implementierung bei kleinen und finiten Deformationen, Düsseldorf: VDI-Verlag, 2002.
- [87] B. Sarabi, Das Anstrengungsverhalten von Polymerwerkstoffen infolge von ein- und zweiachsigen Kriechens, Dissertation an der Universität Kassel, 1984.
- [88] L. Schwab, *Persönliche Mitteilung per Mail von TA Instruments zur Kraftaufbringung der DMA 2980 beim Kriechversuch*, 14.11.2019.
- [89] M. Schöneich, Charakterisierung und Modellierung viskoelastischer Eigenschaften von kurzglasfaserverstärkten Thermoplasten mit Faser-Matrix Interphase, Dissertation an der Universität des Saarlandes, 2016.

- [90] P. Shrotriya, „Creep and Relaxation Behaviour of Woven Glass/Epoxy Substrates for Multilayer Circuit Board Applications“, *Polym Compos*, Bd. 19, Nr. 5, pp. 567-578, 1998.
- [91] S. Deng, M. Hou und L. Ye, „Temperature-Dependent Elastic Moduli of Epoxies Measured by DMA and their Correlations to Mechanical Testing Data“, *Polym Test*, Bd. 26, Nr. 6, pp. 803-813, 2007.
- [92] A. Puck, Zur Beanspruchung und Verformung mehrschichtiger Verbundstoff-Bauelemente aus Glasseidensträngen und Kunststoffen, Dissertation an der TU Berlin, 1967.
- [93] A. Krimmer, Mikromechanische Modellierung von Fasergelege-Kunststoff-Verbunden aus Basis von Normprüfungen unter Berücksichtigung der in-situ-Eigenschaften der Matrix, Dissertation an der TU Berlin: Universitätsverlag der TU Berlin, 2014.
- [94] M. Nakada, Y. Miyano und M. Kinoshita, „Time-Temperature Dependence of Tensile Strength of Unidirectional CFRP“, *J Compos Mater*, Bd. 36, Nr. 22, pp. 2567-2581, 2002.
- [95] R. Bradshaw und L. Brinson, „A Continuous Test Data Method to Determine a Reference Curve and Shift Rate for Isothermal Physical Aging“, *Polym Eng Sci*, Bd. 39, Nr. 2, pp. 211-235, 1999.
- [96] TA Instruments, „TN-27A Thermal Applications Note: Guidelines for Performing DMA Creep Experiments“, [Online]. Available: <http://www.tainstruments.com/pdf/literature/TN27.pdf>. [Zugriff am 13.10.2020].
- [97] A. Amiri, C. Ulven und S. Huo, „Effect of Chemical Treatment of Flax Fiber and Resin Manipulation on Service of Their Composites Using Time-Temperature Superposition“, *Polymers*, Bd. 7, Nr. 10, pp. 1965-1978, 2015.
- [98] R. Schapery, „Stress Analysis of Viscoelastic Composite Materials“, *J Compos Mater*, Bd. 1, Nr. 3, pp. 228-267, 1967.

- [99] J. Chen, Y. Goward und R. Broughton, „Quasi-Static Behavior of Polymer Composite Flywheel Rims“, *Polym Compos*, Bd. 25, Nr. 5, pp. 527-534, 2004.
- [100] N. Woicke, Viskoelastizität von Polypropylen im Glasübergang, Dissertation an der Universität Stuttgart, 2006.
- [101] K. Küsters, Modellierung des thermo-mechanischen Langzeitverhaltens von Thermoplasten, Dissertation an der RWTH Aachen, 2012.
- [102] N. Woicke, M. Keuerleber und B. Hegemann, „Three-Dimensional Thermorheological Behavior of Isotactic Polypropylene Across Glass Transition Temperature“, *J Appl Polym Sci*, Bd. 94, Nr. 3, pp. 877-880, 2004.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Aufbau der Dissertation.....	10
Abbildung 2.1: Polardiagramm für den E-Modul eines Faserverbunds mit verschiedenen Faserorientierungen	15
Abbildung 2.2: Schematisches Verhalten von amorphen Kunststoffen am Glasübergang.....	18
Abbildung 2.3: Wickelprozess	20
Abbildung 2.4: RTM-Prozess.....	21
Abbildung 2.5: Schematischer Verlauf von Spannung und Dehnung beim Kriech- und Relaxationsversuch.....	24
Abbildung 2.6: Kelvin-Voigt-Festkörper (links) und Maxwell-Flüssigkeit (rechts)	28
Abbildung 2.7: Horizontale Verschiebung der Kriechkurven bei verschiedenen Temperaturen zu einer Masterkurve	37
Abbildung 3.1: Schematische Darstellung einer DSC-Kurve mit möglichen Umwandlungsvorgängen	47
Abbildung 3.2: Beispiel einer ausgewerteten DMA-Kurve (LY 1564)	49
Abbildung 3.3: Dreipunktbiegeklammer der DMA 2980	51
Abbildung 3.4: Fibre-Push-Out-Prinzip (mit Genehmigung von BAM 5.3)	53
Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Harzplattenherstellung	56
Abbildung 4.2: Links: CAD-Zeichnung des Wickel-RTM-Werkzeugs; Rechts: Bewickelter Kern in unterer RTM-Werkzeughälfte	58
Abbildung 4.3: Gewickelte 1. Lage der Platte.....	59
Abbildung 4.4: Erste Wicklung der Kohlenstofffasern; Links: mit Schlichte; Rechts: ohne Schlichte	60
Abbildung 4.5: Mikroskopiebilder längs zur Faser (oben) und quer zur Faser (unten)	63
Abbildung 4.6: Messung der Faserausrichtung	64
Abbildung 4.7: Vergleich der Faserorientierung in einer CFK-Probe mit Schlichte (unten) und ohne Schlichte (oben).....	64

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 5.1: Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit der Heizrate (LY 1564)	72
Abbildung 5.2: Beispiel zur Auswertung der Glasübergangstemperatur (LY 1564)	73
Abbildung 5.3: Vergleich der dynamisch-mechanischen Analyse der Harzsysteme	77
Abbildung 5.4: Faser-Matrix-Haftung von CFK-Proben mit und ohne Schlichte ...	78
Abbildung 6.1: Kriechkurven von LY 1564 bei verschiedenen Spannungsstufen und 40 °C	83
Abbildung 6.2: Kriechkurven von LY 1564 bei verschiedenen Spannungsstufen und 40 °C (Subtraktion von J_0)	83
Abbildung 6.3: Kriechkurven von LY 1564 bei verschiedenen Spannungsstufen und 90 °C	85
Abbildung 6.4: Schema zur Eingrenzung des linear viskoelastischen Bereichs über einen Spannungssweep des Speichermoduls	86
Abbildung 6.5: Spannungsabhängigkeit des Speichermoduls für LY 1564 bei verschiedenen Temperaturen	87
Abbildung 6.6: Spannungsabhängigkeit des Speichermoduls für CFK 0° bei verschiedenen Temperaturen	88
Abbildung 6.7: Schema zur Überprüfung der linearen Viskoelastizität mittels Boltzmannscher Superposition	90
Abbildung 6.8: Test der Superposition von LY 1564 bei 40 °C nach Nowacki	91
Abbildung 6.9: Test der Superposition von LY 1564 bei 40 °C nach Boltzmann ...	92
Abbildung 6.10: Test der Superposition von LY 1564 bei 40 °C (60 min)	93
Abbildung 6.11: Test der Superposition von LY 1564 bei 90 °C	93
Abbildung 6.12: Test der Superposition von CFK 90° bei 40 °C	94
Abbildung 6.13: Langzeitkriechkurven von LY 1564	98
Abbildung 6.14: Regression mit dem Findley-Modell mit und ohne Gewichtung der Messwerte (LY 1564)	100
Abbildung 6.15: Regression mit dem Kelvin-Voigt-Modell in verschiedener Elementanzahl (LY 1564)	102
Abbildung 6.16: Regression und Extrapolation mit dem 3-Element-Kelvin- Voigt-Modell (LY 1564)	102

Abbildung 6.17: Regression und Extrapolation mit dem 21-Element-Kelvin- Voigt-Modell (LY 1564)	103
Abbildung 6.18: Regression und Extrapolation mit dem Wieser-Modell (LY 1564)	105
Abbildung 6.19: Regression und Extrapolation mit dem Sarabi-Modell (LY 1564)	106
Abbildung 6.20: Regression und Extrapolation mit dem Findley-Modell (LY 1564)	107
Abbildung 6.21: Regression und Extrapolation mit dem Findley-Modell (CFK 90°)	109
Abbildung 6.22: Regression und Extrapolation mit dem Findley-Modell (CFK 0°)	110
Abbildung 6.23: Mittelwert und Streuung der Kriechkurven von LY 1564	113
Abbildung 6.24: Mittelwert und Streuung der Kriechkurven von CFK 0°	114
Abbildung 6.25: Vergleich der Kriechkurven der Harzsysteme LY 1564, LY 1568 und LY 556	115
Abbildung 6.26: Vergleich der Kriechkurven vom Harzsystem LY 1564 und CFK in 0° und 90°	116
Abbildung 6.27: Kriechkurven von CFK 0°	120
Abbildung 6.28: Kriechkurven von CFK 90°	121
Abbildung 6.29: Gemessene und mit Mischungsregel berechnete Kriechkurven von CFK 0°	123
Abbildung 6.30: Gemessene und mit Mischungsregeln berechnete Kriechkurven von CFK 90°	125
Abbildung 6.31: Kriechkurven von CFK 0° in Abhängigkeit des Faservolumengehalts	127
Abbildung 6.32: Kriechkurven von CFK 90° in Abhängigkeit des Faservolumengehalts	127
Abbildung 6.33: Kriechkurven von CFK 0° mit und ohne Schlichte	128
Abbildung 6.34: Kriechkurven von CFK 90° mit und ohne Schlichte	128

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 6.35: Vergleich der Kriechkurven (oben) und Speichermodulkurven (unten) der Harzsysteme	131
Abbildung 6.36: Kriechneigung $\Delta J(1\text{ h})$ in Abhängigkeit des E' -Abfalls	132
Abbildung 6.37: Masterkurve der Kriechneigung als Kehrwert der Speichermodulkurve von der T_g -Messung (LY 1564)	135
Abbildung 6.38: Vergleich der gemessenen Kriechkurve mit den aus der T_g -Kurve konstruierten (LY 1564).....	136
Abbildung 6.39: Schematische Vorgehensweise zur Konstruktion einer Kriechkurve aus einer T_g -Messung	137
Abbildung 6.40: Findley-Konstante n in Abhängigkeit des E' -Abfalls	138
Abbildung 6.41: Produkt $K_2 \cdot n$ der Findley-Konstanten in Abhängigkeit des E' -Abfalls	139
Abbildung 7.1: Abhängigkeit des 1. Kriechwerts von Temperatur, Offsetkorrektur und den Messparametern Entlastungszeit (Oben), Belastungszeit (Mitte) und Temperaturstufe (Unten), (LY 1564).....	152
Abbildung 7.2: Abhängigkeit des 1. Kriechwerts von Temperatur und Entlastungszeit mit korrigiertem Offset (LY 1564)	155
Abbildung 7.3: Abhängigkeit der Steigung $K_2 \cdot n$ von Temperatur und den Messparametern Entlastungszeit (Oben), Belastungszeit (Mitte) und Temperaturstufe (Unten), (LY 1564)	157
Abbildung 7.4: Abhängigkeit des 1. Kriechwerts von Temperatur: Vergleich Offsetvarianten der konsekutiven Probe mit Einzelproben (LY 1564)	159
Abbildung 7.5: Abhängigkeit des 1. Kriechwerts von Temperatur: Vergleich Offsetvarianten der konsekutiven Probe mit Einzelproben (CFK 90°)	161
Abbildung 7.6: Abhängigkeit des 1. Kriechwerts von Temperatur: Vergleich Offsetvarianten der konsekutiven Probe mit Einzelproben (CFK 0°)	162
Abbildung 7.7: Steigung der Kriechkurve $K_2 \cdot n$ in Abhängigkeit der Temperatur: Vergleich konsekutive Probe mit Einzelproben (LY 556)	163

Abbildung 7.8: Schema zur Superpositionsmethode Cai-Nakada	167
Abbildung 7.9: Schema zur Superpositionsmethode Naya-Meneses	169
Abbildung 7.10: Schema zur Superpositionsmethode Extrapolation.....	171
Abbildung 7.11: Horizontale Superposition (LY 1564)	175
Abbildung 7.12: Masterkurve mit Cai-Nakada-Superpositionsmethode (LY 1564).....	176
Abbildung 7.13: Masterkurve mit Naya-Meneses-Superpositionsmethode (LY 1564).....	177
Abbildung 7.14: Masterkurve mit Extrapolationssuperpositionsmethode (LY 1564).....	177
Abbildung 7.15: Vergleich der Masterkurven in Abhängigkeit von der Superpositionsmethode (LY 1564).....	178
Abbildung 7.16: Vergleich der Masterkurven in Abhängigkeit von der Offsetkorrektur (LY 1564)	180
Abbildung 7.17: Vergleich der Masterkurven in Abhängigkeit von der Offsetkorrektur mit Wiederholungsmessungen (LY 1564)	181
Abbildung 7.18: Vergleich der Masterkurven in Abhängigkeit von der Entlastungszeit (LY 1564).....	182
Abbildung 7.19: Vergleich der Masterkurven in Abhängigkeit von der Belastungszeit (LY 1564).....	183
Abbildung 7.20: Vergleich der Masterkurven in Abhängigkeit von der Temperaturstufe (LY 1564).....	183
Abbildung 7.21: Vergleich der Masterkurven in Abhängigkeit vom Probeneinsatz (LY 1564).....	185
Abbildung 7.22: Steigungsparameter der Kriechkurve K_2 und n in Abhängigkeit der Temperatur: Vergleich konsekutive Probe mit Einzelproben (LY 1564).....	186
Abbildung 7.23: Schema zum Steigungsunterschied der Kriechkurve bei konsekutiver Probe und Einzelproben	187
Abbildung 7.24: Vergleich der delogarithmierten Masterkurven mit Langzeitmessung (LY 1564)	188

Abbildung 7.25: Steigungsparameter der Kriechkurve K_2 und n in Abhängigkeit der Temperatur: Vergleich konsekutive Probe mit Einzelproben (LY 556)	191
Abbildung 7.26: Vergleich der Masterkurven mit Langzeitmessung (LY 556).....	191
Abbildung 7.27: Vergleich der Masterkurven mit Langzeitmessung (LY 1568)...	192
Abbildung 7.28: Vergleich der Masterkurven mit Langzeitmessung (CFK 90°)...	193
Abbildung 7.29: Vergleich der superponierten und berechneten Masterkurve mit Langzeitmessung für CFK 90°	194
Abbildung 7.30: Verschiebungsfaktoren von LY 1568	199
Abbildung 7.31: Verschiebungsfaktoren von LY 1564	200
Abbildung 7.32: Verschiebungsfaktoren von LY 556	200
Abbildung 7.33: Schematischer Verlauf des Verschiebungsfaktors $\log a_T$ und der Modelle über der Temperatur	202
Abbildung 7.34: Regression des Verschiebungsfaktors $\log a_T$ (LY 1564).....	203
Abbildung 7.35: Regression des Verschiebungsfaktors $\log a_T$ (LY 556).....	203
Abbildung 7.36: Regression des Verschiebungsfaktors $\log \sigma_T$ (LY 1564)	205
Abbildung 7.37: Regression des Verschiebungsfaktors $\log \sigma_T$ (LY 556)	205
Abbildung 7.38: Vergleich der berechneten Masterkurve für 56 °C mit der Langzeitmessung (LY 1564).....	207
Abbildung 7.39: Vergleich der berechneten Masterkurve für 74 °C mit der Langzeitmessung (LY 1564).....	208

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Übersicht der Feder-Dämpfer-Modelle mit den zugehörigen Kriech- und Relaxationsfunktionen.....	30
Tabelle 3.1: Ausgewählte Harzsysteme.....	43
Tabelle 4.1: Bevorzugte Probenabmessungen für den Dreipunktbiegeversuch.....	55
Tabelle 4.2: Mischungsverhältnis der Harzsysteme	57
Tabelle 4.3: Faservolumengehalt und Dichte von CFK-Proben variierender Dicke.....	65
Tabelle 4.4: Prüfgruppeneinteilung der Harzproben	67
Tabelle 4.5: Prüfgruppeneinteilung der CFK-Proben.....	67
Tabelle 5.1: Biegemodul der Materialien	70
Tabelle 5.2: Gewählte Grenzen für die Kontakttemperaturen zur T_g -Auswertung ..	74
Tabelle 5.3: T_g , T_{g0} und T_{max} der eingesetzten Materialien	74
Tabelle 5.4: Reststeifigkeit der Materialien bei verschiedenen Temperaturen und Speichermodulabfall.....	76
Tabelle 6.1: Linear elastischer Bereich der Materialien	94
Tabelle 6.2: Betrachtete viskoelastische Modelle.....	97
Tabelle 6.3: Prüfplan Langzeitmessungen.....	97
Tabelle 6.4: Anpassungszeiträume für die Extrapolation.....	99
Tabelle 6.5: Prozentuale Abweichung des extrapolierten Modellwerts vom Messwert bei 1.500 h für das Kelvin-Voigt-Modell in verschiedener Elementanzahl (LY 1564)	104
Tabelle 6.6: Prozentuale Abweichung des extrapolierten Modellwerts vom Messwert bei 1.500 h für die verschiedenen Modelle (LY 1564).....	108
Tabelle 6.7: Parameter des Potenzansatzes bei 24 h für alle Materialien	111
Tabelle 6.8: Parameter des Potenzansatzes bei 1 h für alle Materialien	112
Tabelle 6.9: Vergleich Biegemodul und Kriechnachgiebigkeit.....	117
Tabelle 6.10: Vergleich von T_g , E' -Abfall und Kriechneigung $\Delta J(1\text{ h})$	132
Tabelle 6.11: Vergleich Speichermodul bei 40 °C und Kriechneigung.....	133

Tabellenverzeichnis

Tabelle 6.12: Vergleich der Parameter K_2 und n des Potenzansatzes mit dem E'-Abfall	139
Tabelle 7.1: Erholung der Materialien nach dem Kriechbelastung in % abhängig von der Erholungszeit	149
Tabelle 7.2: Vergleich der Probendurchbiegung nach der Entlastungsphase und nach der isothermen Haltezeit (LY 1564).....	154
Tabelle 7.3: Vergleich der Probendurchbiegung nach der isothermen Haltezeit in Abhängigkeit der Entlastungszeit (LY 1564).....	155
Tabelle 7.4: Vor- und Nachteile der Superpositionsmethoden	173
Tabelle 7.5: Abweichung der Masterkurve vom letzten Messwert der Langzeitmessung	195
Tabelle 7.6: Vergleich der Abweichung von Masterkurve und Extrapolation mit Findley-Modell vom letzten Messwert der Langzeitmessung.....	196
Tabelle 7.7: Dauer der Vorhersage mittels TTS-Prinzip (Konsekutiv/ Einzelproben).....	196
Tabelle 7.8: Modellparameter der modifizierten van't Hoff-Gleichung für $\log a_T$.	204
Tabelle 7.9: Modellparameter der Potenzfunktion für $\log a_T$	206
Tabelle A.1: Prozentuale Abweichung des extrapolierten Modellwerts vom Messwert bei 24 h für die verschiedenen Modelle (LY 1564, 56 °C).....	241
Tabelle A.2: Prozentuale Abweichung des extrapolierten Modellwerts vom Messwert bei 24 h für die verschiedenen Modelle (LY 1564, 74 °C).....	241
Tabelle A.3: Prozentuale Abweichung des extrapolierten Modellwerts vom Messwert bei 24 h für die verschiedenen Modelle (LY 1568).....	241
Tabelle A.4: Prozentuale Abweichung des extrapolierten Modellwerts vom Messwert bei 1.500 h für die verschiedenen Modelle (LY 556).....	242
Tabelle A.5: Prozentuale Abweichung des extrapolierten Modellwerts vom Messwert bei 336 h für die verschiedenen Modelle (CFK 90°).....	242
Tabelle A.6: Prozentuale Abweichung des extrapolierten Modellwerts vom Messwert bei 24 h für die verschiedenen Modelle (CFK 0°).....	242

Tabelle A.7: Parameter des Potenzansatzes für die Masterkurven der Materialien	243
Tabelle A.8: Verschiebungsfaktoren von LY 1564	243
Tabelle A.9: Verschiebungsfaktoren von LY 1568	243
Tabelle A.10: Verschiebungsfaktoren von LY 556	243

A Anhang

Tabelle A.1: Prozentuale Abweichung des extrapolierten Modellwerts vom Messwert bei 24 h für die verschiedenen Modelle (LY 1564, 56 °C)

Anpassungszeit in h	Kelvin-Voigt 21 Elemente	Wieser	Sarabi	Findley
24	0,01	0,47	0,06	0,06
12	0,75	1,55	0,28	0,28
6	2,96	2,47	0,34	0,33
1	4,90	4,77	0,32	0,36

Tabelle A.2: Prozentuale Abweichung des extrapolierten Modellwerts vom Messwert bei 24 h für die verschiedenen Modelle (LY 1564, 74 °C)

Anpassungszeit in h	Kelvin-Voigt 21 Elemente	Wieser	Sarabi	Findley
24	0,23	2,17	0,04	0,05
12	0,64	7,58	0,18	0,29
6	3,60	12,79	0,46	0,48
1	1,59	22,96	0,77	0,76

Tabelle A.3: Prozentuale Abweichung des extrapolierten Modellwerts vom Messwert bei 24 h für die verschiedenen Modelle (LY 1568)

Anpassungszeit in h	Kelvin-Voigt 21 Elemente	Wieser	Sarabi	Findley
24	0,03	1,60	0,09	0,11
12	1,37	5,89	0,98	1,23
6	9,16	10,23	2,20	2,21
1	7,19	18,91	0,47	0,46

Tabelle A.4: Prozentuale Abweichung des extrapolierten Modellwerts vom Messwert bei 1.500 h für die verschiedenen Modelle (LY 556)

Anpassungszeit in h	Kelvin-Voigt 21 Elemente	Wieser	Sarabi	Findley
1.500	0,18	0,70	0,13	0,13
500	4,37	3,56	1,93	0,58
250	8,05	5,58	1,23	1,77
24	9,38	12,22	1,38	3,30
1	7,81	18,60	11,65	11,64

Tabelle A.5: Prozentuale Abweichung des extrapolierten Modellwerts vom Messwert bei 336 h für die verschiedenen Modelle (CFK 90°)

Anpassungszeit in h	Kelvin-Voigt 21 Elemente	Wieser	Sarabi	Findley
336	0,01	0,25	0,04	0,04
168	0,36	0,73	0,27	0,27
24	2,34	1,73	0,93	0,74
1	9,35	3,29	4,77	5,46

Tabelle A.6: Prozentuale Abweichung des extrapolierten Modellwerts vom Messwert bei 24 h für die verschiedenen Modelle (CFK 0°)

Anpassungszeit in h	Kelvin-Voigt 21 Elemente	Wieser	Sarabi	Findley
24	0,21	0,05	0,06	0,05
12	0,62	0,44	0,47	0,46
6	6,68	1,27	1,36	1,32
1	41,22	4,98	8,14	8,14

Tabelle A.7: Parameter des Potenzansatzes für die Masterkurven der Materialien

Material	K_1 in 1/MPa	K_2 in 1/MPa·s	n
LY 1564 konsekutiv	389,16	1,20	0,434
LY 1564 Einzelprobe	384,17	4,08	0,308
LY 1568 konsekutiv	372,10	11,69	0,399
LY 1568 Einzelprobe	347,85	23,48	0,319
LY 556 konsekutiv	443,43	3,00	0,378
LY 556 Einzelprobe	421,25	9,34	0,242
CFK 90° konsekutiv	176,89	3,25	0,285

Tabelle A.8: Verschiebungsfaktoren von LY 1564

Temperatur in °C	40	50	60	70	80	90
Log a_T konsekutiv	0	0,97	1,63	2,44	3,62	4,95
Log a_T Einzelproben	0	0,87	1,53	2,66	4,07	5,81
Log a_{0T} konsekutiv	0	0,013	0,032	0,047	0,067	0,139
Log a_{0T} Einzelproben	0	0,012	0,039	0,039	0,040	0,040

Tabelle A.9: Verschiebungsfaktoren von LY 1568

Temperatur in °C	40	50	60
Log a_T konsekutiv	0	1,64	2,79
Log a_T Einzelproben	0	1,48	3,12
Log a_{0T} konsekutiv	0	0,036	0,120
Log a_{0T} Einzelproben	0	0,052	0,082

Tabelle A.10: Verschiebungsfaktoren von LY 556

Temperatur in °C	40	50	60	70	80	90
Log a_T konsekutiv	0	0,65	1,03	1,29	1,62	1,93
Log a_T Einzelproben	0	1,04	1,51	1,91	2,35	2,90
Log a_{0T} konsekutiv	0	0,018	0,038	0,054	0,067	0,098
Log a_{0T} Einzelproben	0	0,043	0,043	0,056	0,080	0,083
Temperatur in °C	100	110	120	130	140	150
Log a_T konsekutiv	2,27	2,59	2,93	3,31	3,78	4,38
Log a_T Einzelproben	3,44	3,94	4,39	5,06	5,69	6,45
Log a_{0T} konsekutiv	0,115	0,135	0,159	0,188	0,229	0,293
Log a_{0T} Einzelproben	0,083	0,091	0,103	0,104	0,104	0,104

